

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Title of the Invention:

低誘電率絶縁材料とそれを用いた半導体装置

(Low dielectric constant insulating material and semiconductor device
using the material)

BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention:

【0001】

この発明は、集積回路における多層配線の層間絶縁膜として用いる低誘電率絶縁材料及びそれを使用した半導体装置に関する。

Description of the Prior Art:

【0002】

超大規模集積回路（U L S I）の高集積化がますます要求されている。この高集積化のためには配線間隔を狭めて密に配置し、また、配線を細線化し、同時に多層化することが必要である。また、このような高集積化により、配線距離が増大することが知られている。このため、高集積化より、配線抵抗と寄生容量の増大がおこり、U L S I の処理速度を低下させる信号遅延をもたらすため、これらの解決が重要課題となっている。

【0003】

材料・プロセス技術の面から上記のような配線の信号遅延の増大を抑制するためには、低抵抗配線材料と低誘電率層間絶縁材料の導入が不可欠であり、従来のアルミニウム（A I）配線よりも低抵抗な C u 配線や低誘電率材料を用いた種々の層間絶縁膜が検討され、一部は実用化されている。

【0004】

マイクロプロセッサー (MPU) の場合、非特許文献 1 (ITRS2002: International Technology Roadmap for Semiconductors 2002 Edition, 2002 Semiconductor Industry Association) に記載された配線技術のロードマップによると、デザインルール 65 nm での配線層全体の比誘電率を表す実効的誘電率は 2.3 ~ 2.7 が必要であり、層間絶縁層単体においても小さな比誘電率の材料が必要とされている。

【0005】

従来、層間絶縁膜としては、200 ~ 350 °C の温度で堆積できるプラズマ CVD で形成する二酸化珪素 (SiO_2) が用いられてきたが、比誘電率が約 4 と高い。そこで、 SiO_2 にフッ素原子 (F) を導入すると SiO_2 膜の誘電率が下がるため、フッ素原子を導入した SiO_2 が実用化されている。 SiO_2 の誘電率は、フッ素導入量に依存して下がるが、フッ素含有量が 20% を超えると絶縁膜の吸湿性が大きくなるため、20% 以上フッ素を含有させることができず、誘電率は 3 程度までしか下がらない。

【0006】

また、 SiO_2 の密度を下げると誘電率が低くなることがわかっており、低密度化 SiO_2 (ポーラスシリカ、ポーラス SiO_2) の研究が盛んに行われている。ポーラス SiO_2 では、 SiO_2 に空孔を導入して低密度化を図ることが一般的に行われているため、ポーラス SiO_2 は機械的強度がバルク SiO_2 に比較して著しく低く、脆弱である。このため、次の工程で、いわゆるダマシンプロセスで Cu の配線を形成しようとすると、電解めっきで形成した一様な Cu を化学的機械的研磨法 (Chemical Mechanical Polish, CMP 法) で余剰な Cu 配線材を除去するときの CMP 工程に耐えられず、膜剥離、膜のひび割れが生じるなどの解決すべき課題がある。

【0007】

SiO_2 に炭素原子を含む有機基を導入することにより低誘電率化を図ることも

できる。例えば、メチル基(CH_3-)を導入するとその誘電率は、メチル基の含有量に依存して下がる。この方法では、原料に蒸気圧の高い有機シランなどを用いて、プラズマCVDで形成する方法およびそれで得られる低誘電率絶縁膜が実用に供されている。一方、有機基を含む液体原料をもとに、塗布法で基板表面に堆積し、熱処理を施して有機基を含む SiO_2 を形成する方法も検討されている。膜の信頼性が向上すれば、実用化される可能性がある。さらに塗布法で有機ポリマー材料を基板上に形成する方法も低誘電率層間絶縁材料の研究開発が活発に行われている。

【0008】

低誘電率層間絶縁膜は、上に詳述したように、空孔を多分に含んだり、有機基を含んだり、有機膜で構成されているため、ドライエッティング工程で、所望の配線パターンを形成しようとする時に、ハードマスクと呼ばれる絶縁層を必要とする。

【0009】

ハードマスクとは、パターンを転写しようとする薄膜とドライエッティング時の選択比が大きい材料を用いて、レジストに転写したパターン形状を一度ハードマスクと呼ばれる薄膜に転写し、ハードマスクに転写したパターンをマスクとして目的の薄膜のパターンニングを実現するとき、この目的の薄膜の上面に形成した材料をハードマスクと呼ぶ。従来、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 SiC 、 SiON 等を用いてきた。これらの材料は比誘電率が4.5~7と高く、多層配線の絶縁膜の実効的比誘電率を上げるという問題があった。

【0010】

ハードマスクを必要とすることは、いくつかの理由による。第一の理由は、今後ますます微細なパターンの転写を必要とするため、露光波長が短くなるにつれて焦点深度が浅くなり、一般的にレジストの膜厚が薄くなる傾向にあるためである。この理由は、低誘電率層間絶縁膜を使用することから生じるものではないが、現実的にレジストの膜厚がうすくなるため、ドライエッティングの最中にレジスト

が消失し必要なパターンの転写が実現できないと言う理由による。

【0011】

第二の理由として、低誘電率材料は、ドライエッティングの時に、レジストとの選択比を取れないためハードマスクを必要とする点があげられる。先に述べたように、ポーラス SiO₂は、密度を下げるために空孔（ポロシティ）を導入する。このため、ポーラス SiO₂は一般に脆弱であり、イオン衝撃に耐え切れず所望の溝及び孔の形状をえることが難しい。有機基含有 SiO₂は有機基を含むために、薄膜化したレジストが消失したときには、通常のパー・フルオロ・カーボン（PFC）をエッティングガスとするドライエッティング工程に耐えることができない。このため、有機基含有 SiO₂もハードマスクおよびエッティングストッパーを必要とする。有機ポリマー系の低誘電率材料はレジストと似た組成をもち、ドライエッティング時にレジストとの選択比がとれないため、ハードマスクを必要とする。

【0012】

また、低抵抗材料として銅（Cu）配線が実用化されている。Cu原子はSiO₂等の絶縁膜中を拡散、ドリフトしやすい。また、Cuは酸化しやすい。このため、CuをLSIの配線材料として使用するときには、Cuの拡散障壁層（バリア層）を必要とし、また酸化しないようなプロセスの工夫を必要とする。従来、Cuのバリア層として、炭化シリコン（SiC）、窒化シリコン（Si₃N₄）、酸化窒化シリコン（SiON）等が用いられている。しかし、これらの材料も比誘電率が高く、多層配線の層間絶縁膜の実効的誘電率を大きくする。

【0013】

先に述べたように、露光波長が短くなるにつれて、焦点深度が小さくなり、転写する基板表面の平坦性が重要になってきた。また、金属Cuはドライエッティングがしにくく、微細配線の実用化は困難とされていた。

【0014】

この2つの課題を解決する配線プロセスが「ダマシンプロセス」と呼ばれる方

法が実用化されている。ダマシンプロセスでは、まず層間絶縁膜を形成し、配線を形成する領域の溝または孔を通常の露光技術とドライエッチング技術とを用いて形成する。層間絶縁膜にダマシンプロセスを適用して層間接続孔と配線とを形成する場合、配線は、層間接続孔の上に配置されるので、上記の層間絶縁膜の最上部では、配線部分がエッチングで除去され、その最下部では、層間接続孔部分が除去される。次に、スパッタ法でCuのバリアメタルおよびCuの薄い層（シードCu膜）を基板表面全面に形成する。このCu層を電極として電解めっきでCu膜を堆積し、溝および孔をCuで埋め込む。しかる後に、化学的機械的研磨法（CMP法）で溝および孔からはみ出たCuを除去し、同時に平坦な表面を形成する。

【0015】

ダマシンプロセスには、大きく分けて2つの製造方法がある。一つの方法は、「シングルダマシンプロセス」と呼ばれ、各配線層および上下の配線層を接続する層間接続孔とをそれぞれ別々に作る方法である。シングルダマシンプロセスでは、配線層、層間接続孔とそれぞれ分けて作っていくので、確実につくることができる長所がある反面、プロセスが長くなり、コスト高になりやすい短所がある。これに対して、下層配線の上に層間接続孔と上層配線とを同時に作る方法があり、「デュアルダマシンプロセス」と呼ばれる。シングルダマシンプロセスに比較して、デュアルダマシンプロセスでは、プロセスが簡略になりコスト高を抑えられる長所があると同時に、配線のための溝（トレンチ）の形状を保つつつ、層間接続孔のための孔（VIAホール）を開けなければならずドライエッチング技術の技術的困難度が高くなる。それと同時に、一般に、アスペクト比の高くなるトレンチ、ビア孔にCuの拡散バリア膜、シードCu膜を信頼性を低下させることなく堆積しなければならず、プロセスの技術的困難度が高くなる。

【0016】

ダマシンプロセスでは、CMP法を必須とするため、機械的にまた化学的にも安定な絶縁膜およびCu膜等の導電膜を必要とする。

【0017】

層間絶縁膜としては、特許文献1（日本特許第2968244号公報）に、
 $(HSi(OH)_{x}O_{3-x/2})_n$ の溶液とホスファゼン、フルオロホスファゼン、ボラジンおよびこれらの混合物からなるグループから選択した少なくとも1種類の材料を添加し、基板にコーティングして層を形成する方法が開示されている。

【0018】

しかし、得られる絶縁膜は、溝の埋め込み平坦性に優れるが、誘電率については何ら開示されていない。また、ボラジン化合物については何も記述されておらず、材料が本発明とは異なる。

【0019】

また、特許文献2（日本特開2002-317049号公報）には、ボラジン化合物と一般式 $R^1_mSi(OR^2)_n$ （式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、ビニル基または官能基を有するアルキル基を表し、 R^2 は、同一または異なっていてもよく、水素原子、アルキル基またはアシル基を表し、 n は3以上の整数であり、 m は0以上の整数であり、 $m+n=4$ である。）で表される化合物および／またはその加水分解縮合物から得られる重合体を含むことを特徴とするホウ素含有ポリマー組成物について開示されている。

【0020】

しかし、本発明の特徴のひとつであり、後に説明するトリプロピニル化合物については、何も開示されていないし、またSi含有物の材料も異なる。

【0021】

ホウ素と窒素元素から成る六員環構造のボラジン環を含む材料は、低い比誘電率、低リーク電流等の電気的性質、弾性率や硬さ等の機械的性質、および耐熱性や熱伝導性などの熱的性質等に優れており、層間絶縁膜材料に適していることが知られている。

【0022】

ボラジン環を含む材料として、有機・無機ハイブリッドポリマー材料であるボ

ラジン・ケイ素系ポリマーがある。このポリマーは、ボラジン環のホウ素原子に三重結合を含む置換基が結合したボラジン化合物と、ヒドロキシル基を含むシラン化合物やシロキサン化合物と、の、ヒドロシリル化重合により得られる。

【0023】

具体的には、ボラジンのホウ素原子に三重結合からなるエチニル基が結合した三官能のボラジン化合物と、ケイ素原子に結合した水素 (SiH) を2つ以上有するヒドロシランあるいはシロキサン類と、の、反応により、ボラジン環とシラン結合あるいはシロキサン結合を含むケイ素化合物部分が、有機分子鎖を介して交互に並んだポリカルボシランあるいはポリシロキサンを得ることができる。

【0024】

例えば、特許文献3（日本特許第3041424号公報）には、カルボシランボラジン系ポリマー及びその製造方法が詳述されている。

【0025】

また、特許文献4（日本特開2002-359240号公報）には、低誘電率ボラジン・ケイ素系高分子からなる層間絶縁膜及びこれにより構成された半導体装置が記述されている。

【0026】

例えば、B.B.B.一トリエチニル-N,N,N,-トリメチルボラジンと環状シロキサンの1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとを用い、白金触媒 Pt₂(dvs)₃ (dvsは1,3-ジビニル(1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサン)) 存在下で、ヒドロシリル化重合を行うことによりポリマー溶液が得られる。このリニア構造のポリマーをスピンドルによりウェハ上に塗布し、窒素 (N₂) またはアルゴン (Ar) 雰囲気下で200~400°Cで熱処理することによりネットワーク構造のポリマー薄膜が得られる旨開示されている。

【0027】

このようにして得られたポリマーは、例えば比誘電率2.76、弾性率14.6 GPa、硬さ10 GPa、5%加熱重量減少温度は564°C等の優れた電気特

性、機械特性および耐熱性を有していることを見いだした。

【0028】

特許文献5（日本特開2003-119289号公報）には、無機または有機材料の分子中にポラジン骨格系構造が含有された材料を熱処理する低誘電率材料の製造方法、低誘電率材料、およびこれらの材料を有する半導体装置が開示されている。

【0029】

しかし、ポラジン骨格系構造が含有された材料は、既に述べた特許文献1、特許文献3等で詳細に開示されている。また、特許文献5の記載からは、ポラジン骨格系構造をN-B（NおよびBはそれぞれ別のポラジン骨格構造を構成する窒素原子およびホウ素原子）、B-C（B、Cはそれぞれポラジン骨格構造およびベンゼン環を形成するホウ素原子および炭素原子）およびB-NX-B（2つのBは、それぞれ別のポラジン骨格系構造を構成するホウ素原子およびNはそれら2つのポラジン骨格系構造を結合する窒素原子、Xは水素原子またはアルキル基等）の結合を作つて、ポラジン骨格系構造を連結してポリマーを作ることに主眼が置かれていることがわかる。このため、特許文献5の開示は、本発明の要件とは、その趣旨においても相異していることが分かる。

【0030】

しかし、特許文献5においては、O-B（ここでBは、ポラジン骨格構造を構成するホウ素原子、Oは2つのポラジン骨格構造を結合する酸素原子）（特許文献5中図40参照）、S-B（ここでBはポラジン骨格構造を構成するホウ素原子、Sは2つのポラジン骨格構造を結合する硫黄原子）（上記公報中図41参照）およびN-SiH₂（Nはポラジン骨格構造を構成する窒素原子、SiH₂は2つのポラジン骨格構造を結合する化学種）（上記公報中図42参照）、N-Si(OCH₃)₂（Nはポラジン骨格構造を構成する窒素原子、Si(OCH₃)₂は2つのポラジン骨格構造を結合する化学種）（上記公報中図43参照）、B-PH（Bはポラジン骨格構造を構成するホウ素原子、PHは2つのポラジン骨格

構造を結合する化学種) (上記公報中図44参照) がB、N以外の化学種として見うけられる。

【0031】

しかし、これらのポラジン骨格構造を結合するB、N以外の原子または化学種は、もともとポラジン骨格構造に結合していたものであり、本発明とはまったく異なる材料系である。

【0032】

上記のように、従来低誘電率層間絶縁膜やCu配線をULSIの多層配線に使用しようとすると、ハードマスク、Cuの拡散障壁層、あるいはエッティング・ストッパーと呼ばれる付加的な薄膜を必要とし、これらの材料の比誘電率が高く、比誘電率の低い低誘電率層間絶縁膜を用いても実効的比誘電率が高くなるという課題があった。

【0033】

この発明は、このような従来の低誘電率層間絶縁膜やCu配線をULSIの多層配線に使用する際に伴っていた課題を解決しようとするものであり、集積度の向上によっておこる多層配線の実効的比誘電率の上昇を低誘電率層間絶縁膜を用いて防止することを目的とする。

SUMMARY OF THE INVENTION

【0034】

本発明は、上記目的を達成するために、低誘電率層間絶縁膜やCu配線をLSIの多層配線に使用する際に必要なハードマスク、Cuの拡散障壁層、エッティング・ストッパーの材料として、少なくともホウ素と窒素元素から成る六員環構造のポラジン環を有する絶縁材料を用いることから成る。

【0035】

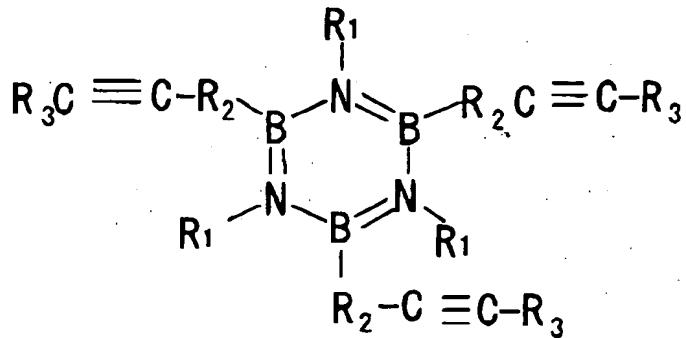
より具体的には、本発明は層間絶縁材料に関しており、その第1の特徴は、電

気配線間の絶縁層に用いるものであって、R₁はアルキル基を示し、R₂は-C₂H_{2+m}を示し（mは0以上の整数）、R₃はアセチレン基に結合したアルキル基を示し、R₄およびR₅はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、R₆は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ（ジメチルシロキシ）基等のシロキサンで表されるものを示し、R₇はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示すものとするとき、

(1) ポラジン環の窒素原子にアルキル基を有し、ホウ素原子にアルキル基で置換された三重結合を含む有機基を有し、化8で示すポラジン化合物であって、ホウ素原子には、直接アセチレン基が結合しているか、あるいは、R₂とアセチレン基が連なったものとが結合した化合物と、(2) 少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有し、化9で示すケイ素化合物、あるいは、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有し、化10で示す環状ケイ素化合物と、の、ハイドロシリレーション重合によって得られたポラジン・シリコンポリマーからなることである。

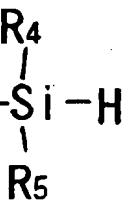
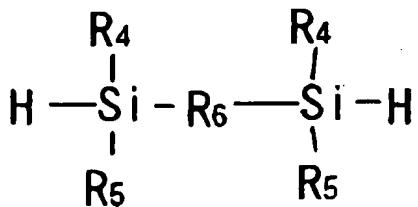
【0036】

【化8】



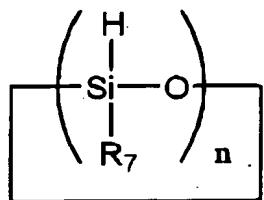
【0037】

【化9】



【0038】

【化10】



【0039】

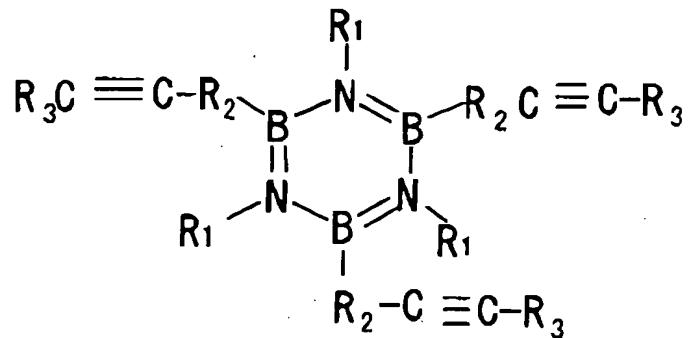
また、本発明は、他の層間絶縁材料に関しており、その第2の特徴は、電気配線間の絶縁層に用いるものであって、R₁はアルキル基を示し、R₂は-CH₂_m (mは0以上の整数)を示し、R₃はアセチレン基に結合したアルキル基を示し、R₄およびR₅はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、R₆は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基等のシロキサンで表されるものを示し、R₇はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、R₈はアルキル基を示し、R₉はメチレン基を示し、nは3以上の整数を示すものとするとき、

(1) ボラジン環の窒素原子にアルキル基を有し、ホウ素原子にアルキル基で置換された三重結合を含む有機基を有し、化11に示すボラジン化合物であり、ホウ素原子には、直接アセチレン基が結合しているか、あるいは、R₂とアセチレン基が連なったものが結合した化合物と化12に示すボラジン化合物であり、ボラジン環の窒素原子にアルキル基を有し、ホウ素原子にアルキル基で置換され

ていねい三重結合を含む有機基を有し、ホウ素原子には、直接アセチレン基が結合しているか、あるいは、R₂とアセチレン基が連なったものとが結合した化合物とを混合したものと、(2) 少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有し、化13で示すケイ素化合物、あるいは、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有し、化14で示す環状ケイ素化合物と、の、ハイドロシリレーション重合によつて得られたポラジン・シリコンポリマーからなることである。

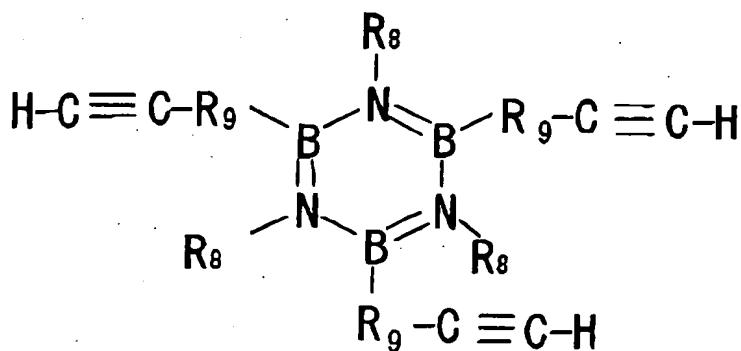
【0040】

【化11】



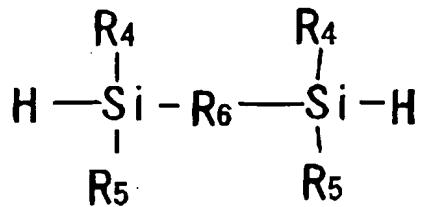
【0041】

【化12】



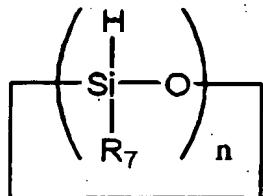
【0042】

【化13】



【0043】

【化14】



【0044】

また、本発明は、上記の特徴1あるいは2を備えた層間絶縁材料を用いた半導体装置についており、その第3の特徴は、所望の能動素子あるいは受動素子を形成した半導体領域表面上に形成された第1の配線層と、第1の配線層の上層に形成される第2の配線層とを備え、前記の半導体領域と第1の配線層とを絶縁する第1の絶縁構造と、第1の配線層で形成された配線間を絶縁する第2の絶縁構造と、第1の配線層と、第2の配線層とを電気的に絶縁する構造に含まれ、かつ、第1の配線層と、第2の配線層とを電気的に接続するための接続孔が形成された第3の絶縁構造と、第2の配線層で形成された配線間を絶縁する第4の絶縁構造と、を、備える配線構造において、(1)膜厚方向に関しては、第1の絶縁構造と第4の絶縁構造とに挟まれた領域で、平面的には、第1と第2の配線層を電気的に接続するための接続孔を除く領域、(2)膜厚方向に関しては、第1の絶縁

構造と第4の絶縁構造とに挟まれた領域で、平面的には、第1の配線層による配線を除く領域、(3) 膜厚方向に関しては、第1の絶縁構造より上の領域に設けられ、平面的には、第2と第3の配線層を電気的に接続するための接続孔を除く領域、あるいは、(4) 膜厚方向に関しては、第1の絶縁構造より上の領域に設けられ、平面的には、第3の配線層による配線を除く領域、に設けられ、上述に記載の層間絶縁材料で形成される、第5の絶縁層を備えることである。

【0045】

また、本発明は、上記の特徴1あるいは2を備えた層間絶縁材料を用いた他の半導体装置についており、その第4の特徴は、所望の能動素子、受動素子を形成した半導体領域表面上に形成された第1の配線層と、第1の配線層の上層に形成される第2の配線層とを備え、前記の半導体領域と第1の配線層とを絶縁する第1の絶縁構造と、第1の配線層で形成された配線間を絶縁する第2の絶縁構造と、第1の配線層と、第2の配線層とを電気的に絶縁する構造に含まれ、かつ、第1の配線層と、第2の配線層とを電気的に接続するための接続孔が形成された第3の絶縁構造と、第2の配線層で形成された配線間を絶縁する第4の絶縁構造と、を、備える配線構造において、上記の第2、3あるいは第4の絶縁構造のいずれかには、上述に記載の層間絶縁材料が含まれることである。

【0046】

上述の絶縁材料は、ULSIにおける配線の低誘電率層間絶縁膜として用いることによって、集積度の向上に伴う配線間の寄生容量の増大を抑制し、処理速度の低下を防止することができる。

BRIEF EXPLANATION OF THE DRAWING

【0047】

【図1】 (a) B,B,B,-トリプロピニル-N,N,N,-トリメチルボラジンの構造式、(b) ボラジン-シロキサンポリマー薄膜のC-V特性(1MHz)、を

それぞれ示す図。

【図2】 (a) ポラジンを用いた容量変化の室温における電圧依存性、
(b) 塩素含有量の少ないポラジン膜容量の電圧変化、を、それぞれ示す図。

【図3】 (a) 塩素含有量の少ないポラジン膜容量の電圧変化、(b) アルゴンプラズマ処理した後のポラジン膜のCV特性、を、それぞれ示す図。

【図4】 ポラジン・ケイ素ポリマーの合成に用いたポラジン誘導体及びケイ素化合物を示す図。

【図5】 (a)、(b) ステンレス製の板に多数の微細な穴の開いたメタルマスクを用いて蒸着法にてアルミニウム(AI)電極を形成した試料の断面図。

(b) (a) に示した試料の電圧・容量曲線の図。

【図6】 ナノ・インデンテーション法で測定した力と埋め込み深さとの関係を示す図。

【図7】 各種誘電率材料の、(a) 弹性率、及び、(b) 硬度、を、それぞれ示す図。

【図8】 ポラジン・ケイ素ポリマーのTGカーブを示す図。

【図9】 各種ポリマーの比誘電率と耐熱性を示す図。

【図10】 ポラジン・ケイ素ポリマーの屈折率を示す図。

【図11】 エッティング断面走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す図。

【図12】 (a) ハードマスクへのポラジン・ケイ素ポリマーの応用、
(b)、(c)、(d) ハードマスク応用例の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す図。

【図13】 本発明の第3の実施例を示す断面の模式図。

【図14】 有限要素法による実効的誘電率のシミュレーションに用いたモデル配線構造を示す図。

【図15】 本発明の第4の実施例を示す断面の模式図。

【図16】 本発明の第5の実施例を示す断面の模式図。

【図17】 本発明の第6の実施例を示す断面の模式図。

【図18】(a) Cu拡散評価用試料の構造(矢印の方向よりSIMS分析)を示す断面の模式図、(b)各層の厚さを示す図表。

【図19】SIMSを用いて計測した構造の異なる試料中のCu拡散状態を示す図。

【図20】アニール前後のSi／有機ポリマー／Cu界面の断面SEM写真(上：試料-1、下：試料-3)を示す図。

【図21】SIMSを用いて計測したアニール前後の有機ポリマー中のCu拡散状態を示す図。

【図22】アニール前後のSi／Cu／ポラジンポリマー／有機ポリマー界面の断面SEM写真を示す図。

【図23】SIMSを用いて測定したアニール前後のポラジンポリマー／有機ポリマー中のCu拡散状態を示す図。

【図24】SIMSを用いて測定した有機ポリマーとBSPのCu拡散状態の比較(試料-3、試料-4のアニール処理無しのサンプル)を示す図。

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

【0048】

以下に、本発明の実施の形態を、図を用いて説明する。以下における説明は、説明を分かりやすくするために、簡単な実施例について述べるものであり、本発明は、以下の実施例に限定されるべきでないことは明らかである。

【実施例1】

【0049】

本発明の第1の特徴を含む実施例を以下に示す。本実施例では、ポラジンのホウ素原子にプロピニル基が結合したB, B', B'', 一トリプロピニル-N, N', N'', 一トリメチルポラジン(図1(a))を用いて、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンと、エチルベンゼン溶媒中、白金触媒存在化でヒドロシリル化

重合を行うことによってエチニルボラジンと同様のポリマーが得られた実施例を示す。このようにして得られたポリマー溶液は寿命も長く、スピンドルによる均一な塗布も可能であった。さらに、熱処理によりネットワーク構造化したポリマー薄膜は低い比誘電率を有することが判明した。

【0050】

ボラジン誘導体としてボラジンのホウ素原子に三重結合からなるプロピニル基が結合したB, B', B'', トリフォニル-N, N', N'' トリメチルボラジン1モルと、シリコン化合物として1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの環状シロキサン1.1モルを、エチルベンゼン溶媒中窒素雰囲気下、白金触媒存在下でヒドロシリル化重合を40°Cで行う。未反応の残存ボラジン誘導体をガスクロマトグラフで測定し、残存ボラジン誘導体が0%であることを確認して反応を終了した。ちなみに、この反応溶液は3ヶ月以上冷蔵庫で保管しても粘度変化もなく安定な状態であることを見出した。

【0051】

この反応溶液を0.2μmの孔径のフィルターで濾過し、スピンドルを用いてSiウェハ上に塗布し、均一な塗布膜を形成した。塗布ウェハをアルゴン(Ar)ガス雰囲気下の熱処理炉で250°C 30分、さらに400°C 30分加熱処理を行い、薄膜のネットワーク化を進行させた。

【0052】

このようにして得られた薄膜の電気的性質、熱的性質、機械的性質を調べると、比誘電率2.4、弾性率6.9、硬さ0.46、加熱重量減少5%での温度496°Cであることを見いたした。

【0053】

更に詳細に本実施例を説明する。表1にポリマー合成の重合条件の一例を示した。トリプロピニルボラジンは実施例5で詳細に説明するトリエチニルボラジンと比較して反応性は低いことを見いたした。一方、反応溶液中に未反応モノマーの残存を極力抑えなくてはならない。ボラジンモノマーが残存すると、スピンドル

一タ塗布時に溶剤の蒸発と同時にモノマーの結晶化が生じ、これが異物となって均一な塗布が難しくなるためである。

【0054】

【表1】

表1 ボラジン・シロキサンポリマーの合成条件

No	ボラジン (mmol)	シロキサン (mmol)	触媒 (μl)	溶剤 (ml)	温度 (°C)	時間 (hr)	膜厚 (nm)
1	1(未昇華)	1	10	10	室温	24	
2	1(昇華)	1.1	10	9	室温	24	146
3	1(昇華)	1.1	10	10	40	42	
4	1(再結晶)	1.1	2	9	40	42	186
5	1(再結晶)	1.1	2	9	40	42	237
6	1(再結晶)	1.1	2	9	40	48	178
7	1(再結晶)	1.1	3	9	40	48	180
8	1(再結晶)	1.1	3	7	40	48	488
9	1(再結晶)	1.1	10	9	40	48	229

*膜厚は 200°C 1 時間、300°C 30 分間のアニールによって得られた薄膜を用いて、エリプソメータで測定した。

【0055】

反応が十分に進むように重合温度を 20 ~ 40°C とし、反応時間を 24 ~ 48 時間とした。重合反応を速くするためには触媒量を増量する必要があるが、触媒量が多いと重合中に反応溶液がゲル化し、少ないと残存モノマーが多くなる。また、反応性は使用する重合触媒のロットに大きく依存するため、それぞれのロットの適した触媒量を求めて配合した。

【0056】

反応時のボラジンとシロキサンの仕込み割合は 1 : 1 が原則であるが、今回用いた 1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンは長時間の反応中に蒸発する可能性があるためシロキサンの配合を 10% 増量した。

【0057】

プロピニル基のついたポラジンを用いたときの反応性の低下は、三重結合にメチル基を導入することによりヒドロシリル化反応が抑制されたためと考えられる。反応性の低下により、結果として反応終了後もネットワーク化の反応が抑制されるため、寿命が長くなり、冷蔵庫保管で半年以上安定な状態で保存することができることがわかった。

【0058】

図1(b)に得られた薄膜の容量・電圧(CV)特性を示した。アルゴン(Ar)ガス中、200°Cで1時間、さらに300°Cで30分加熱処理した。しかる後に、アルミニウム(Al)を蒸着で形成し、ゲート電極とした。CV特性から比誘電率を求めるとき、測定周波数1MHzで2.40となり、実施例2で説明するエチニルポラジンと比較してかなり小さな値が得られた。これは有機基(メチル基)の導入が比誘電率の低減に効果があったためと考えられる。

【0059】

表2にナノインデンテーション法による薄膜の弾性率及び硬さを示す。エチニルポラジンと比較して半減以下の結果が得られ、比誘電率は低減できたものの機械的性質の低下が認められた。これはプロピニル導入による反応性の低下に起因すると考えられる。

【0060】

【表2】

表2 薄膜の機械的特性

熱処理条件	弾性率(GPa)	硬さ(GPa)
200°C1時間 +300°C30分	6.0	0.28
200°C1時間 +300°C30分 +400°C30分	6.9	0.46

【0061】

一般にネットワーク構造のポリマー薄膜の機械特性はネットワークの密度に依存し、ネットワーク化が進むと機械特性が向上すると考えられている。アニールを高温で行なうと、ネットワーク化が進み、機械特性が向上していることからも分る。上記の低下原因はプロピニル基の導入によりネットワーク化反応が抑制され、ネットワーク密度が小さなポリマーが得られたためである。

【0062】

プロピニルボラジンを用いることにより次のような改善結果が得られた。トリエチニルボラジン化合物は収率が悪く、再結晶精製が出来ず、昇華により精製を行なっていた。このため、合成時の不純物を十分除去することができず、電気特性において再現性に難があった。これに対し、トリプロピニルボラジンは合成収率も高く、再結晶精製が可能なため高純度材料が供給できる。

【0063】

合成材料をスピン塗布後アニールしただけのボラジン膜は、図2 (a) のようなCV曲線を示す。測定周波数によってCV曲線の形状やフラットバンド電圧シフト (ΔV_{FB}) 量が異なっている。10 kHzでは負電圧方向へのシフト量が大きい。1 MHzでは電圧上昇時に-10 V付近に段を生じることと電圧上昇下降間でヒステリシスが大きい。膜厚124~128 nmの時、 C_{max} が160 pFとほぼ一定なので、ボラジンの誘電率2.14~2.21を得た。ボラジン合成ロットによっては測定周波数が10 kHzと1 MHzの場合にずれがなく重なっている場合もあった。

【0064】

合成時に塩素含有量の少ない場合のCV曲線は図2 (b) および図3 (a) のような形状を示す。10 kHzでは負電圧方向へのシフトが非常に大きいため不明であるが1 MHzでは-20 V付近の段が無くなっていることが判る。また塩素を少なくする合成方法では、測定周波数に依らず界面準位の影響か、傾斜が相当緩くなっている。

【0065】

蛍光X線法でアニール済みポラジン膜に含まれる金属を調査した。酸素、窒素、白金(Pt)、塩素に関して、K α 線やM α 線のピーク値を読み標準試料等で換算した。表3に結果をまとめた。膜厚が十分に厚くないためSN比が悪いが、酸素は全試料で検出され、アルゴン処理が長いほど量が少なくなる傾向がある。

【0066】

【表3】

表3 含有金属の蛍光X線スペクトル

試料名			酸素	窒素	白金	塩素
雰囲気	Bias(W)	処理(秒)	O·K α	N·K α	Pt·M α	Cl·K α
Blank			0.020	<0.01	0.0004	0.005
No			0.589	<0.01	0.0026	0.006
Ar	500	20	0.408	<0.01	0.0034	0.023
	500	40	0.397	<0.01	0.0007	0.010
	500	60	0.190	<0.01	0.0033	0.000
	200	60	0.584	<0.01	0.0028	*0.002
O ₂		60	0.660	<0.01	0.0037	0.012
N ₂		60	0.519	<0.01	0.0007	0.003

【0067】

白金に関しては、通常ポラジン膜において不明瞭ながらピークらしきものが確認されたが、アルゴンプラズマ処理条件に応じて極小値になるように見える。しかし酸素や窒素のプラズマでは変化がみられない。

【0068】

一方塩素は、アルゴンプラズマ(bias=200W)以外の試料についてピークは検出されるが、定量化できる強度ではなかった。即ち今回の分析では処理条件と塩素量の相関を示す要素はない。

【0069】

次に、もう一つの例を示す。ポラジン誘導体としてポラジンのホウ素原子に三重結合からなるプロピニル基が結合した B, B', B'' -トリプロピニル-N,N',N"-トリメチルポラジンO. 6モルと B, B', B'' -トリエチニル-N,N',N"-トリメチルポラジンO. 4モルとを用い、シリコン化合物として1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの環状シロキサン1. 1モルを、エチルベンゼン溶媒中、窒素雰囲気下、白金触媒存在下でヒドロシリル化重合を40°Cで行った。未反応の残存ポラジン誘導体をガスクロマトグラフで測定し、残存ポラジン誘導体が0%であることを確認して反応を終了した。この反応溶液は3ヶ月以上冷蔵庫で保管しても粘度変化もなく安定な状態であることを見いたしました。

【0070】

この反応溶液を0.2μmの孔径のフィルターで通過し、スピンドルを用いてSiウェハ上に塗布した。塗布ウェハをアルゴン(Ar)ガス雰囲気下の熱処理炉で250°C 30分、さらに400°C 30分加熱処理を行い、薄膜のネットワーク化を進めた。このようにして得られた薄膜の電気的性質、熱的性質、機械的性質を調べたところ、比誘電率2.5、弾性率1.0、硬さ0.75、加熱重量減少5%での温度523°Cであるを見いたしました。

【0071】

さらに、他の例を示す。 B, B', B'' -トリプロピニル-N,N',N"-トリメチルポラジンを原料としたポラジン-シリコンポリマーは誘電率が低く、ポリマー溶液のライフも長いという特長があり、 B, B', B'' -トリエチニル-N,N',N"-トリメチルポラジンを原料としたポラジン・シリコンポリマーは弾性率や硬さ等の機械的性質が優れている特長があるため、これらの二つのポラジン原料を組み合わせることにより誘電率が低く、かつ機械的性質が優れ、さらにポリマー溶液のライフも長時間あるポラジン・シロキサンポリマーを得ることができる。そこで両者の特長を併せ持ったポリマーが得られるよう二つのポラジン化合物の配合について検討し、両者の配合により比誘電率が低く、優れた機械的性質を持ち、しかもそ

のポリマー溶液のライフも十分に長い優れた特性を併せ持ったポリマーが得られた。

【0072】

比誘電率の低減とポリマーの長寿命化を目的として、種々のボラジン誘導体を用いてポリマーの合成を検討した結果、前記の化8に含まれるB, B', B''-トリプロピニル-N,N',N''-トリメチルボラジンと種々のケイ素化合物とのヒドロシリル化反応を途中で止めることによって得られた線状ポリマーは室温下で数ヶ月放置してもゲル化が生じず非常に安定であることが判明した。

【0073】

また、環状シロキサンの1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとの反応によって得られたポリマーの比誘電率は2.4となり、エチニル基のものと比較してかなり低い値が得られた。

【0074】

一方、B, B', B''-トリエチニル-N,N,N'-トリメチルボラジンと環状シロキサンの1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのヒドロシリル化重合を行うことにより得られたボラジン・シロキサンポリマーは比誘電率2.76、弾性率14.6 GPa、硬さ1.0 GPa、5%加熱重量減少温度は564°Cと優れた電気特性、機械特性および耐熱性を有している。ボラジン環のエチニル基はプロピニル基と比較してヒドロシリル化反応が促進されるためポリマー溶液のライフも短く、さらにアニールによりネットワーク構造の密度が緻密になり、結果として機械強度が増加するものと考えられる。

【0075】

B, B', B''-トリプロピニル-N,N',N''-トリメチルボラジンを原料としたボラジン-シリコンポリマーは低誘電率材料として適しているが、用途によっては機械的性質のさらなる向上が望まれる。ボラジン・シリコンポリマーの比誘電率や機械的特性の向上と、薄膜を得る前の前駆体であるポリマー溶液の安定性を確保する目的で、機械的性質の優れたポリマー薄膜が得られるトリエチニルボラジンを

原料としたポリマーとプレポリマー溶液のライフが長く、低誘電率のポリマー薄膜が得られるトリプロピニルボラジンを原料としたポリマーの特長を併せ持ったポリマーの配合について検討した。

【0076】

ボラジン・シリコンポリマーの特性は重合時にトリエチニルボラジンとトリプロピニルボラジンを混合して用いた場合、両者の混合比によって変化することを見出した。前者の増加に伴い機械特性および耐熱性は向上するが、比誘電率は大きくなり、プレポリマー溶液のライフは短くなり、後者の増加に伴い、機械特性及び耐熱性は低下するが、誘電率は低下しプレポリマー溶液の安定性は著しく向上する。特に、重合時にボラジン誘導体としてトリプロピニルボラジンにトリエチニルボラジンを加えることにより弾性率を10GPa以上にすることが可能であることが判明した。

【0077】

ボラジン誘導体とシリコン化合物とのハイドロシリル化反応による合成時、ボラジン誘導体としてトリエチニルボラジンとトリプロピニルボラジンの割合はモル比で97:3~0:100の範囲であり、好ましくは90:10から0:100である。

【0078】

化8において、ボラジンの窒素原子の置換基R₁はアルキル基、アリール基、アラルキル基の中から選ばれる同一あるいは相異なる一価の基を示し、これらを例示するとメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基が挙げられる。ボラジンのホウ素原子に直接アセチレン基が結合している場合、およびR₂としてメチレン基、エチレン基等のメチレン基が連なった有機分子側鎖を介してアセチレン基がホウ素原子に連なっている場合を挙げることができる。メチレン基の数として0~12、好ましくは0~6である。また、アセチレン基の水素原子を置換したR₃としてメチル基、

エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、オクチル基等のアルキル基が挙げられる。

【0079】

上記の化9において、 R_4 および R_5 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示す。アルキル基の炭素数は1～24、好ましくは1～12である。アリール基の炭素数は6～20、好ましくは6～10である。アラルキル基の炭素数は7～24、好ましくは7～12である。前記 R_4 および R_5 を例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、水素原子等が挙げられる。また、 R_6 は置換基を有していてもよい芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ（ジメチルシロキシ）基を示す。芳香族の2価の基の炭素数は6～24、好ましくは6～12である。芳香族の2価のとしては、2価芳香族炭化水素基（アリーレン基等）の他、酸素等のヘテロ原子を連結基として含むアリーレン基等が含まれる。また前記芳香族の2価の基に結合していてもよい置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が含まれる。 R_6 を例示すると、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等のアリーレン基、ジフェニルエーテル基等の置換アリーレン基等が挙げられる。

【0080】

これらの置換基を有し、上記の化9で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物には、ビス（モノヒドロシラン）類、ビス（ジヒドロシラン）類、ビス（トリヒドロシラン）類が含まれる。これらビス（ヒドロシラン）化合物の具体例としては、m-ビス（ジメチルシリル）ベンゼン、p-ビス（ジメチルシリル）ベンゼン、1、4-ビス（ジメチルシリル）ナフタレン、1、5-ビス（ジメチルシリル）ナフタレン、m-ビス（メチルエチルシリル）ベンゼン、m-ビス（メチルフェニルシリル）ベンゼン、p-ビス（メチルオクチルシリル）ベンゼン、4、4'-ビス（メチルベンジルシリル）ビフェニル、

4, 4' -ビス(メチルフェネチルシリル)ジフェニルエーテル、m-ビス(メチルシリル)ベンゼン、m-ジシリルベンゼン、1, 1, 3, 3-テトラメチル1, 3-ジシロキサン、ヒドロジメチルシロキシポリ(ジメチルシロキシ)ジメチルシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0081】

また、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物としては、例えば、上記の化10で表されるものが挙げられる。式中、R₁はアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、アルキル基の炭素数は1~24、好ましくは1~12である。アリール基の炭素数は6~20、好ましくは6~10である。アラルキル基の炭素数は7~24、好ましくは7~12である。R₁を例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。また、nは3以上の整数で、好ましくは3~10、より好ましくは3~6である。

【0082】

これらの、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物を例示すると、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラエチルシクロヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラベンジルシクロヘキサシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0083】

また、2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物は、1種類を単独で用いることもできるが、2種類以上を併用することも、本発明の望ましい形態である。

【0084】

上記の化12において、ボラジンの窒素原子の置換基R₁はアルキル基、アリ

ール基、アラルキル基の中から選ばれる同一あるいは相異なる一価の基を示し、これらを例示するとメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基が挙げられる。また、ポラジンのホウ素原子に直接アセチレン基が結合している場合、およびR₂としてメチレン基、エチレン基等のメチレン基が連なった有機分子側鎖を介してアセチレン基がホウ素原子に連なっている場合を挙げることができる。メチレン基の数として0～12、好ましくは0～6である。

【0085】

ポラジン-シリコンポリマーの微細加工においては、エッティングガスとして、C₄F₈等のPFCガスばかりでなく、塩素(Cl₂)ガスを用いることによってもエッティングが可能である。また、ポラジン・シリコンポリマーは層間絶縁膜として用いることが可能であり、その場合、エッティングに塩素(Cl₂)ガスを用いた場合は、エッティング工程において、PFCガスの使用を100%削減することができる。もちろん、レジスト材料をマスクとして従来通りPFCガスによってエッティングすることも可能である。また、ポラジン・シリコンポリマーは、層間絶縁膜周辺の薄膜材料、例えば、エッティングストッパー、ハードマスク、拡散バリアとしても用いることによっても優れた効果を生み出すことができる。

【0086】

有機ポリマー系の層間絶縁材料は水素と窒素の混合ガスによってエッティングが可能であるが、ハードマスク材料としてSiO₂等の無機系の薄膜材料を用いなければならぬため、ハードマスクの加工にはPFC系のガスが不可欠であり、100%のPFC削減を達成することが出来ないが、ポラジン・シリコン薄膜をハードマスクとして用いることにより達成が可能である。

【0087】

従来は、ハードマスク、エッティングストッパーや拡散バリアとして、SiO₂、SiC、Si₃N₄等の無機系薄膜材料が用いられているが、これらの無機薄膜材

料は一般に誘電率が高いため、これらにより構成された配線構造の実効的誘電率は高くなり、誘電率の低い層間絶縁膜と組み合わせたとしてもその効果は小さい。例えば、比誘電率2.5の層間絶縁層を用い、ハードマスク、エッティングストップバー、拡散バリアとしてSi₃N₄を用いた場合には、配線構造の実効的比誘電率は、3.5と大きな値となり、低誘電率層間絶縁材料を用いている効果が認められない。こうした薄膜材料として、誘電率の低いポラジンシリコンポリマーを用いることにより実効的誘電率を期待することができる。

【実施例2】

【0088】

次に、本発明の第2の特徴を含む、ポラジン・ケイ素系ポリマーを合成した第2の実施例を示す。

【0089】

ポラジン・ケイ素ポリマーの一つであるポラジン・シロキサンポリマーは、図4(c)に示すようにポラジン環のホウ素原子に三重結合を含む置換基を持ち、窒素原子にアルキル置換基を持つポラジン化合物と1,3,5,7-テトラメチルシクロシロキサンとのヒドロシリル化重合により得られる。

【0090】

二段階の重合反応を行い、第一段階では室温あるいは40°Cで重合を行うことにより、溶剤に均一に可溶な直鎖状のポリマーからなるポリマー溶液が得られる。これをスピンドルを用いてSiウェハ上に塗布し、第二段階では200°Cから400°Cで加熱することによりネットワークポリマーからなる薄膜を得た。

【0091】

表4に示すように、ポラジン・シロキサンポリマーは、誘電率等の電気特性、弾性率や硬さ等の機械特性、さらに耐熱性等の特性に優れている。

【0092】

【表4】

表4 ポラジン・シロキサンポリマーの一般的特性

電気的性質	比誘電率	2.4~2.8 (非多孔質材料)
機械的性質	弾性率	7~15 GPa
	硬さ	0.5~1 GPa
熱的性質	加熱重量減少温度	500°C (5%)

【0093】

本実施例では図4 (b) に示す構造のポラジン及びケイ素化合物を用いた。ポラジンのホウ素原子に三重結合からなるエチニル基が、窒素原子にメチル基が結合したB,B',B'',一トリエチニル-N,N',N'',一トリメチルポラジンと、ヒドロシランとしてヨーピス(ジメチルシリル)ベンゼンあるいはシロキサンとして1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの環状シロキサンを用い、それを等モルの割合で反応させることによりポラジン・ケイ素系ポリマーを合成した。

【0094】

重合溶媒として水分を乾燥剤により取り除いた後に蒸留したエチルベンゼンを用いた。重合触媒として白金触媒 ($Pt_2(dvs)_3$: dvs は1,3-ジビニル(1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサン)を用いた。反応は室温中、窒素雰囲気下で行った。

【0095】

ポラジンはエチニル基を3つ有し、シラン化合物は2つ、シロキサン化合物は4つのS+Hを有しているため、反応が進むと架橋構造となりゲル化が生じる。溶剤に不溶のゲル成分はスピンドルコート時に異物となり、ウェハへの均一塗布が困難になるため、ゲル化成分の発生を極力押さえる必要がある。

【0096】

さらに、塗布前にはゲル化成分を取り除かねばならない。従って触媒量を調整し、ポラジンのエチニル基にS+Hが付加して線状ポリマーの状態で架橋反応が

進行しないところで反応を止めなければならない。反応が進行しないように冷凍庫に保管する必要がある。

【0097】

使用に際しては、ミクロフィルタで濾過後、スピンドルコータを用いてウェハ上に塗布し、200°C、1時間、さらに300°C、30分の加熱硬化を行なった。これによりポラジン・ケイ素系ポリマーのネットワーク化が進む。

【0098】

ゲル化が進む前に反応を終了するためには、反応の進行状態をモニターする必要があり、反応溶液中のB, B', B'', 一トリエチニル-N, N', N'', 一トリメチルポラジンの含有量をガスクロマトグラフによって求めることができることを利用し、反応中の未反応ポラジン含有量を求めることによって反応の進み具合を求めた。

【0099】

表5にB, B', B'', 一トリエチニル-N, N', N'', 一トリメチルポラジンとヒドロシランと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応における触媒添加量、反応時間と未反応ポラジン含有率との関係を示した。

【0100】

【表5】

表5 ポラジン・シロキサンポリマーの一般的特性

電気的性質	比誘電率	2.4～2.8 (非多孔質材料)
機械的性質	弾性率	7～15 GPa
	硬さ	0.5～1 GPa
熱的性質	加熱重量減少温度	500°C (5%)

【0101】

ガスクロマトグラフィでは15分後、未反応ポラジンのピークが認められ、さらに25分後にはポラジン化合物のエチニル基の1つがシロキサン化合物のSi-H基の1つと反応した化合物と見られるピークが認められる。触媒を添加する前

は、未反応ポラジンのピークのみしか認められないが、反応時間と共にこのピークは減少し、ポラジン化合物のエチニル基の1つがシロキサン化合物のS+H基の1つと反応した化合物のピークが出現し、反応がさらに進行するに伴いこのピークも消滅し、溶媒のピークのみとなる。

【0102】

溶媒のピークのみになったところで反応を終了する。また、触媒添加量が少ないと反応が進まず、未反応のポラジン化合物が残存したままとなる。また、ローピス(ジメチルシリル)ベンゼンと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを比較すると、前者は後者より反応性が低く、ゲル化が生じにくい。

【0103】

しかしながら、実際の使用に際し、冷蔵庫保存でも1週間程度とライフが非常に短かった。さらに、塗布前に異物除去のためミクロフィルタで濾過を行うが、この折にフィルター中でポリマー溶液が空気を巻きこむと急速にゲル化成分が発生し易く、均一な塗布が難しいなどの欠点があることが判明した。

【0104】

電気特性を測定するために、ポラジン・シリコン系ポリマーを堆積した試料表面に、スパッタリング法でアルミニウム(A1)電極を形成してMIS(Metal-Insulator-Semiconductor)構造試料を作成した。シリコン基板601の上にB,B,B,-トリエチニル-N,N,N,-トリプロピニルポラジンと環状シロキサンの1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのヒドロシリル化重合によって得られたポラジン-シロキサンポリマー溶液をスピンドルコータにより塗布した。これを250°C30分熱処理し、さらに400°C30分熱処理して厚さ0.1μmのポリマー薄膜を形成した。シリコン基板にはn型の9~12Ωcmの比抵抗値のものを用いた。ステンレス製の板に多数の微細な穴を開いたメタルマスクを用いて蒸着法にてアルミニウム(A1)電極を形成した(図5(a),(b))。かかる試料を電圧・容量CV測定試験にかけると、図5(c)に示すように比誘電率2.5の値を示した。A1電極の直径は1mmのものを用いた。

【0105】

このようにして作成した試料で、解析装置(Agilent technology 社製 HP4071)とマニュアルプローバ(雄山商事社製 OYM-401)を用い、1MHz の周波数での電圧・容量(C-V)測定から比誘電率を求めた。なお、比誘電率(ϵ)はC-V特性の C_{max} の値から次式により求めた。

$$\epsilon = (C_{max} \times d) / (\epsilon_0 \times S)$$

S : 電極面積(m^2)、d : 膜厚(m)、 C_{max} : 容量(F)、 ϵ_0 : 真空の誘電率($F \cdot m^{-1}$)

【0106】

ポラジン・ケイ素系ポリマーのポラジン環の比誘電率へ与える効果を確かめるため、ポラジン環の代りにベンゼン環にエチニル基を導入した化合物m-ジエチニルベンゼンとp-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン等モルをヒドロシリル化反応させることによりベンゼン・ケイ素ポリマーを合成し、比誘電率を比較した。結果を表6に示した。

【0107】

【表6】

表6 ガスクロマトグラフィを用いたポラジン・ケイ素ポリマー重合時の未反応部分

触媒量 (mol%)	反応時間 (hour)	ガスクロマトグラフィ分析による成分比(%)		
		エチルベンゼン (5 min)	ポラジン (15 min)	反応ポラジン (25 min)
0.4	0	95.10	4.90	0
0.4	1	93.57	3.47	2.96
0.4	2	96.69	0	3.31
0.4	3	100	0	0
0.4	72	100	0	0
0.16	72	97.44	1.18	1.38
0.4	72	95.02	3.92	1.06

【0108】

ポラジン環導入により比誘電率が小さくなることが判明した。これは、三官能

のボラジン化合物を用いたボラジン・ケイ素系ポリマーは三次元構造であるが、二官能のベンゼン化合物を用いたベンゼン・ケイ素系ポリマーは線状でネットワーク構造にならないという違いから生じたものと推察できる。

【0109】

ボラジン・ケイ素系ポリマーの比誘電率を表7に示す。ケイ素化合物の構造により比誘電率は異なる。例えば、シラン化合物としてp-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンを用いたポリマーの比誘電率は、シロキサン化合物として1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを用いたポリマーの比誘電率より小さい。

【0110】

【表7】

表7 ボラジン-ケイ素ポリマーとベンゼン-ケイ素ポリマーの比誘電率の比較

ポリマーの組成	比誘電率
m-ジエチニルベンゼン/p-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン	2.82
トリエチニルボラジン/p-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン	2.52

【0111】

また、ポリマーの加熱処理温度によっても比誘電率は変わる。シラン系ポリマーは加熱処理温度を400~500°Cでさらに加熱処理することにより大きく減少するし、シロキサン系ポリマーは逆に増加する。熱処理条件を変えることにより、ボラジン・シロキサンポリマーの比誘電率は、1.7~2.8が得られた。これを表8に示す。

【0112】

【表8】

表8 ボラジン-ケイ素系ポリマーのケイ素分子の構造および熱処理条件と比誘電率

	シロキサン系ポリマー	シラン系ポリマー
200°C1h/300°C30min	2.76	2.52
200°C1h/300°C30min/400°C30min	2.94	2.25
200°C1h/300°C30min/500°C30min	3.51	<2.1

【0113】

この原因をフーリエ変換型赤外吸収分光法 (FT-IR) スペクトルから解析した。シラン系ポリマーの場合、処理温度が高くなるに従い、Si—CH₃に起因する1250～1275 cm⁻¹の吸収、Si—Cに起因する700～850 cm⁻¹の吸収、C—Hに起因する2900～3000 cm⁻¹の吸収の減少が認められた。このため、ポリマーの加熱処理による低誘電率化は、加熱分解による有機基の脱離により多孔質化が進んだため生じたと考えられる。

【0114】

同様にシロキサン系ポリマーの場合にも、Si—CH₃に起因する1250～1275 cm⁻¹の吸収、Si—Cに起因する700～850 cm⁻¹の吸収、C—Hに起因する2900～3000 cm⁻¹の吸収の減少が認められる。同時に、Si—O—Siに起因する1000～1100 cm⁻¹の吸収が増加しており、シロキサン系ポリマーの追加加熱処理による比誘電率の低減は、残存するSi—H基の酸化によりポリマーのSi—O₂化が進んだためと考えられる。

【0115】

ボラジン・ケイ素系ポリマーは有機高分子と比べて耐熱性に優れた有機-無機ハイブリッドポリマーであるため、加熱により有機基を飛ばすことが容易であり、多孔質化し易いと考えられる。従って熱分解性に飛んだ有機基の導入によりさらなる低誘電率化が期待できる。

【0116】

膜の機械特性として、硬さとヤング率をナノインデンテーターを用いて測定した。測定試料には、シリコン基板にボラジン・シロキサンポリマーを200 nm 塗布したものを1cm□に切断し使用した。弾性率の測定には、超軽荷重薄膜硬度テスタ (Hysitron Inc 製 Triboscoope system; Digital Instrumental 製 Nanoscope-IIIa+D3100 型付属) を用い、ナノインデンテーションにより行った。圧子の押し込み深さは、膜厚の10%程度に固定し、可能なかぎり荷重・変位曲線の弾性変形の領域において膜の弾性率を計測した。

【0117】

ナノインデンテーションによる測定結果を図6に示す。ポラジン・シロキサンポリマーの弾性率15GPa、硬度1GPaの値が得られた。また、図7に、その他の低誘電率材料のナノインデンテーションにより求めた弾性率と硬度の測定結果を示す。有機高分子材料は弾性率、硬度ともに1以下と小さく、機械特性が劣っており、これに対し無機高分子材料は弾性率、硬度ともに優れている。ポラジン・シロキサンポリマーは有機-無機ハイブリッドポリマーの特長を生かし、有機高分子材料と比較して弾性率、硬度ともに優れており、実用に供することができる機械特性を有することが分かった。

【0118】

耐熱性は、空気雰囲気中でポリマーを室温から1000°Cまで加熱することによって生じる重量減少の測定(TG測定)から評価した。図8に加熱重量減少の結果を示した。1%重量減少温度が405°C、5%重量減少温度が564°C、10%重量減少温度が725°Cの結果が得られた。これらの値を代表的な有機系耐熱性高分子材料のポリイミドの5%重量減少温度400°C台、10%重量減少温度500°Cと比較して、ポラジン・シロキサンポリマーの耐熱性が、著しく優れていることを見いだした。

【0119】

図9に各種有機高分子材料の加熱重量減少温度(5%)と誘電率との関係を示した。フッ素系ポリマー等は比誘電率は小さいが耐熱性に劣り、ポラジン・ケイ素系ポリマーは低誘電率層間絶縁膜として十分な耐熱性を有することが判明した。

【0120】

ポラジン・シロキサンポリマーの屈折率を、ウェハ上にポリマーを塗布した試料を偏光解析器(エリプソメトリ)で計測することにより求めた。図10に測定波長と屈折率の関係を示した。633nmの波長で1.46の屈折率が得られた。屈折率nの二乗n²は誘電率の電子分極成分ε_dであり、n²は2.13となることから、比誘電率2.76より小さな値が得られた。屈折率の小さいフッ素系ポリマ

一と比較して大きな値ではあるが、一般の有機系ポリマーと比較して小さく、有機層間絶縁膜として検討されているダウ・ケミカル・インコーポレーションの商品S i L K (R) の1.55と比較してもかなり小さな値である。光学材料として幅広く利用されているポリメチルメタクリレートの1.51より小さく、光学材料としての可能性も考えられる。

【0121】

ボラジン環のホウ素原子は塩素と反応し、 BCl_3 が生成することが知られており、ボラジン・ケイ素系ポリマーも塩素ガス (Cl_2) によるエッティングが可能と考えられる。ボラジン・ケイ素系ポリマーのエッティング特性を調べるために、シリコン基板にボラジン・シロキサンポリマーを230 nm堆積させた試料を作製した。

【0122】

Cl_2 、100 sccm、3 mTorr (0.40 Pa) の条件で40 nm/m inのエッティング速度が得られた。エッティングの断面SEM写真を図11、図12 (b)、(c)に示した。また、有機層間絶縁膜S i L K (R)に対する選択比を得るために、 H_2/N_2 (70:30)、5 mTorr (0.67 Pa) の条件でエッティングを行った。ボラジン・ケイ素系ポリマーのエッティング速度は50 nm/minとなり、S i L Kの370 nm/minに対し選択比7.4となり、十分な選択比を有することが判明した。

【0123】

一般にシロキサン系化合物をエッティングするためにはPFC (Per-Fluoro-Carbon) を用いなければならないが、ボラジン・シロキサンポリマーはボラジン構造とシロキサン構造が交互に存在し、Si-O結合が連続していないため、ボラジン環が Cl_2 で分解することにより、ポリマー鎖がモノマー単位に分解し、エッティング加工が可能になるものと考えられる。

【0124】

また、このポリマーはPFCガスでエッティングが可能なシロキサン結合を有し、塩素ガスでエッティングが可能なボラジン構造を有し、さらに、酸素や窒素／水素

混合ガスでエッティングが可能な有機結合鎖を有しており、様々なガスによりエッティングが可能と考えられる。

【0125】

実際にエッティングを行った結果、塩素ガスでは 460 nm/m in 、 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ 混合ガスでは 220 nm/m in の適度なエッティング速度が得られ、一方、窒素/水素混合ガスで 50 nm/m in 、酸素ガスで 11 nm/m in の小さなエッティング速度が得られ、エッティング条件を選ぶことにより優れたエッティング特性を有する。

【0126】

有機ポリマー系の層間絶縁材料とレジスト材料はともに有機ポリマーからなるため、エッティングガスに対する選択比がなく、そこで、CVD等により SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 を堆積させ、これらの膜をハードマスクとして用いなければならない。ハードマスクの加工に際してPFCガスを用いてドライエッティングを行わなければならない。このため、PFC削減を目指して低誘電率有機ポリマー系層間絶縁膜を導入してもその効果は小さい。また、 SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 のバルク比誘電率はそれぞれ4、3、4、5、7と大きいため、誘電率の小さな有機ポリマー系の層間絶縁膜を用いたとしても、その特性を損なう結果となる。ボラジン・シロキサンポリマーは低誘電率であり、PFCガスを用いずにドライエッティングが可能なため、有機ポリマー系層間絶縁材料との組合せにより、地球温暖化効果の大きいPFCガスをまったく用いないドライエッティング技術を用いて、かつ実効的比誘電率を下げるこことのできる多層配線構造を構築できる。

【実施例3】

【0127】

図13は、第3の実施例を示す半導体装置の断面図である。この実施例は、本発明の第3の特徴を含むものである。

【0128】

シリコン(Si)基板101を素子分離し、所望の回路構成にしたがってトランジ

ンジスタ等の能動素子を形成し、BPSG/CVD-SiO₂(102)を堆積して、電気的接続のための接続孔103を開け、例えばタンゲステン(W)でローカル配線の形成及び接続孔埋め込みを行い、化学的機械的研磨法(CMP)による表面の平坦化を行った。Wで埋め込んだ接続孔は、図中103で表示されている(図13(a))。

【0129】

図13(a)では、簡単のためトランジスタ等の詳細は図示していない。更に、今後は図13(a)のA部の拡大図を用いて説明する。本発明は、かかるコンタクト孔との電気的接続を図る配線工程に限定されるものではなく、W等の配線材料を用いて、ゲート電極を中心として結線するローカル配線(いわゆるMO配線)形成後のいわゆる多層配線工程すべてに適用できる。また、低誘電率層間絶縁膜と銅(Cu)配線とを用いる際に採用されている、いわゆるダマシンプロセスは、例えば、非特許文献2(新宮原正三、栗屋信義、上野和良、三沢信祐編集「Cu配線技術の最新の展開」(ライライズ社))に詳述されている。

【0130】

次に、かかる基板にプラズマCVDでSiO₂(104)を50~100nm堆積し、ポラジン・シロキサンポリマー105を100~200nm堆積した。SiO₂(104)は、例えばテトラ・エト・オキシ・シラン(TEOS)を原料とし、通常の平行平板型プラズマCVD装置を用い、基板温度250~450°C、TEOS流量10~200cc/min、印加高周波電力100~500Watt、堆積圧力1~20Torrの条件で堆積速度100~1000nm/minで堆積した。尚、SiO₂(104)の堆積条件は、通常工場で用いられている一般的条件であり、本発明が、SiO₂(104)の堆積条件に左右されるものではない。

【0131】

ポラジン・シロキサンポリマー105は、次の【条件1】で堆積した。後述するように、この条件で形成したポラジン・シロキサンポリマー薄膜を用いて別途

MOSダイオード構造を作成し、容量-電圧(CV)特性から求めた比誘電率は2.2~2.8であった。

【0132】

[条件1]

B, B', B'', 一トリプロピニル-N,N,N,-トリメチルポラジンと環状シロキサンの1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのヒドロシリル化重合によって得られたポラジン・シロキサンポリマー溶液を、スピンドルコータによりSiO₂を堆積した前記シリコン基板に塗布した。これをアルゴン(Ar)または窒素(N₂)ガス雰囲気で、200~300°Cで10~60分、さらに350~450°Cで10~60分熱処理することにより厚さ80~150nmのネットワーク構造のポリマー薄膜を形成した。例えば、アルゴン(Ar)または窒素(N₂)ガス雰囲気で、250°Cで30分、さらに400°Cで30分熱処理することにより厚さ80~150nmのネットワーク構造のポリマー薄膜を形成でき、CV法で測定したポリマー薄膜の比誘電率は、2.5であった。

【0133】

その上に有機層間膜としてSLK(R)膜106を400~600nm堆積した。有機層間絶縁膜106の堆積条件は、通常の回転塗布器(スピンドルコータ)を用い、ウェハの回転速度1000rpm、40秒回転した。かかるウェハを250°Cで30分、更に400°Cで30分熱処理して、薄膜として形成した。ハードマスクとしてポラジン・シロキサンポリマー膜107を前記[条件1]で100~200nm堆積した。さらに、レジスト108を200~300nm堆積し、通常の光露光現像により接続孔103のパターン形状109のレジストパターンを形成した(図13(b))。

【0134】

パターンングされたレジスト109をマスクとして、C₄F₈/O₂/Arをエッティングガスとして用いて、ドライエッティングによりハードマスク107の加工を行い、ハードマスク107に接続孔103と電気的接続をとるための接続孔パタ

ーン109を転写した。

ハードマスクのエッティング条件は、例えば、NLD (Neutral Loop Discharge 磁気中性線放電) 型エッティング装置を用い、塩素 (Cl_2) 流量 100 sccm、圧力 10 mTorr、プラズマのソースパワー 1200 Watt、バイアスパワー 250 Watt、ICP (Inductively Coupled Plasma) 放電モード、基板温度 20°C の条件でエッティングを行った、このときボラジン・シロキサンポリマーのエッティング速度は 460 nm/min であり、フォト・レジストに対する選択比は 6 であった。さらに、 N_2/H_2 のエッティングガスを用いて、有機層間絶縁膜 106 をドライエッティングで加工し、電気的接続をとるための接続孔パターン 110 を形成した (図 13 (c))。有機層間膜 106 のエッティング条件は、例えば、NLD 型エッティング装置を用い、 N_2 と H_2 の混合ガスを用い、それぞれの流量を 70 sccm、30 sccm とし、圧力 5 mTorr、プラズマのソースパワー 2000 Watt、バイアスパワー 600 Watt、NLD 放電モード、基板温度 0°C の条件で、有機絶縁膜のエッティング速度は 350 nm/min であり、ボラジン・シロキサンポリマーに対する選択比は 7 であった。

【0135】

次に、レジスト 111 を 200~300 nm 堆積し、通常の光露光現像により第 1 層目配線のためのパターン形状 112 のレジストパターンを形成した (図 13 (d))。

【0136】

$C_4F_8/O_2/Ar$ をエッティングガスとして用い、ドライエッティングにより、ハードマスク 107 および拡散バリア 105、 SiO_2 (104) の露出した部分を加工した。エッティング条件は、例えば、前記ハードマスク 107 のエッティング条件と同じである (図 13 (e))。

【0137】

さらに、 N_2/H_2 ガスを用いて、ドライエッティングで層間絶縁膜 106 を加工した (図 13 (f))。層間膜 106 のエッティング条件は、前記有機層間膜 10

6の層間接続孔加工のエッティング条件と同じである。この時、レジスト111は層間絶縁膜106をエッティングする工程でエッティングされ、最終的にはほとんど消失していた。

【0138】

次に、ドライエッティング後の表面清浄化処理を施した後に、Cuの拡散障壁層としてTaN/Ta膜113をスパッタリング法で堆積し、さらに次の工程のCuの電解めっきのためのシード層Cu(114)を堆積した(図13(g))。

【0139】

次に、Cuの電解めっき法により、かかる基板表面にCu膜115を堆積させた。この時、第1層目配線となる溝の部分112は、隙間なくCu膜115で埋め込むことができた(図13(h))。Cu膜115を堆積した後に、めっきCu膜115のグレン成長を促すと同時に、下層接続孔103の充填材であるWとバリアメタルTaN/Ta膜113およびCu膜115の接触抵抗を下げるために、窒素(N₂)またはアルゴン(Ar)雰囲気、300~450°Cの温度条件下で、例えば10~30分の熱処理を行った。

【0140】

しかる後に、CMP法により、余剰なCuおよび基板表面の平坦部のTaN/Ta膜を除去すると共に、基板表面の平坦化を図った。しかる後に、キャップ材SiO₂膜116を堆積し、表面を被覆した(図13(i))。SiO₂の堆積条件は、例えば前記SiO₂(104)の堆積条件と同じである。なお、キャップ材116で被覆する目的は、Cuの表面酸化の防止とハードマスク107および有機層間膜106の大気中水分の吸収を抑制するためであり、キャップ材としては、SiO₂のみならず、Si₃N₄、SiC、SiONでも効果があった。また、次の工程が速やかになされる場合には、キャップ層は必ずしもなくてもよかった。これで第1層目のCu配線が形成された。

【0141】

次に、かかる基板にボラジン・シロキサンポリマー117を前記【条件1】で

100~200 nm堆積した。層間接続孔を形成するための有機層間膜としてSILK膜118を400~600 nm堆積し、エッチングストッパーとしてポラジン・シロキサンポリマー膜119を前記【条件1】で100~200 nm堆積した。さらに、第二の配線層を形成するための層間絶縁膜として有機層間膜SILK層120を400~600 nm堆積した。層間膜118および120の堆積条件は、例えば、前記第1層目層間膜106の堆積条件と同じである。さらに、その上にハードマスクとしてポラジン・シロキサンポリマー膜121を前記【条件1】で、100~200 nm堆積し、レジスト122を200~300 nm堆積した。通常の光露光現像により150~200 nm幅の層間接続孔(VIA)形状123のレジストパターンを形成した(図13(j))。

【0142】

次に、パターニングされたレジスト122をマスクとして、 $C_4F_8/O_2/Ar$ をエッティングガスとして用いて、ドライエッティングによりハードマスク121の加工を行い、ハードマスク121に150~200 nm巾のVIAパターン123を転写した。ハードマスクのエッティング条件は、例えば前記ハードマスク107のエッティング条件と同じである。さらに、 N_2/H_2 のエッティングガスを用いて、有機層間絶縁膜120をドライエッティングで加工して、層間接続孔(VIAホール)を形成した。有機層間膜120のエッティング条件は、例えば、前記有機層間絶縁膜106の層間接続孔加工および配線溝加工の条件と同じである。

【0143】

次に、 $C_4F_8/O_2/Ar$ をエッティングガスとして用い、ドライエッティングにより、エッチングストッパー119を加工した。エッチング条件は、例えば、前記ハードマスク121のエッティング条件と同じである。さらに N_2/H_2 を用いて、ドライエッティングで層間絶縁膜118を加工した(図13(k))。層間膜118のエッティング条件は、前記有機層間膜120のエッティング条件と同じである。この時、レジスト122は層間膜120、エッチングストッパー119および層間絶縁膜118をエッティングする工程で、徐々にエッティングされ、最終的にはほ

とんど消失していた。

【0144】

洗浄工程を施した後、レジスト124を塗布し、通常の露光法により、配線パターン125をレジスト124に転写した（図13（l：エル））。パターニングされたレジスト124をマスクとして、 $C_4F_8/O_2/Ar$ をエッティングガスとして、ドライエッティングによりハードマスク121とCuの拡散障壁層117およびSiO₂層116の開口部分をそれぞれ異方性エッティングした。エッティング条件は、例えば、前記ハードマスク121のエッティング条件と同じである。さらにN₂/H₂混合ガスをエッティングガスとして、層間絶縁膜120をドライエッティングで異方性加工した（図13（m））。エッティング条件は、前記有機層間膜106の層間接続孔開口のためのエッティング条件と同じである。このとき、トレーナーパターンを形成していたレジスト124は、層間絶縁膜120のエッティングの時にほとんど消失していた。

【0145】

次に、ドライエッティング後の表面清浄化処理を施した後に、Cuの拡散障壁層としてTaN/Ta膜126をスパッタリング法で堆積し、さらに次の工程のCuの電解めっきのためのシードCu層127を堆積した（図13（n））。TaN/Ta膜126およびシードCu膜127の堆積条件は、例えば、前記TaN/Ta膜113およびシードCu膜114の堆積条件と同じである。

【0146】

Cuの電解めっき法により、かかる基板表面にCu膜128を堆積させた。この時、層間接続孔（VIA）123の部分も配線となる溝の部分125も隙間なくCu膜128で埋め込むことができた（図13（o））。Cu膜128の電解めっき条件は、例えば、前記Cu膜115の堆積条件と同じである。

【0147】

Cu膜128を堆積した後に、めっきCu膜128のグレン成長を促すと同時に、第1配線層であるCuとTaN/Ta膜126および第2配線層および層間

接続孔の埋め込み材となるCuの接触抵抗を下げるために、窒素(N₂)またはアルゴン(Ar)雰囲気、350~450°Cの温度条件で、例えば10~30分の熱処理を行った。

【0148】

しかる後に、CMP法により、余剰なCuおよび基板表面平坦部のTaN/Ta層を除去すると共に、基板表面の平坦化を図った。CMPの条件は、例えば、前記Cu膜115のCMP条件と同じである。しかる後に、キャップ材SiO₂膜129を堆積し、表面を被覆した(図13(p))。SiO₂の堆積条件は、例えば、前記キャップ膜116の堆積条件と同じである。なお、キャップ材で被覆する目的は、Cuの表面酸化の防止とハードマスク121および有機層間膜120の大気中水分の吸収の抑制であるため、キャップ材としては、SiO₂のみならず、Si₃N₄、SiC、SiONでも効果があった。また、次の工程が速やかになされる場合には、キャップ層は必ずしもなくてもよかった。

【0149】

図13(b)から図13(p)までの工程で、所望の電気的接続をとった2層の多層配線が形成された。設計にもとづく必要な配線層数は、図13(b)~(p)を必要な層数だけ繰り返すことで得られる。

【0150】

また、実施例1において、ボラジン・シロキサンポリマーの作成方法として、次に示す【条件2】で作成したボラジンポリマーも同じようにハードマスク、エッティングストッパー、Cuの拡散バリア膜としての効果があった。

【0151】

【条件2】

B.B.B.-トリエチニル-N,N,N-トリプロピニルボラジンと環状シロキサンの1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのヒドロシリル化重合によって得られたボラジン-シロキサンポリマー溶液をスピンドルコータにより、SiO₂を堆積した前記シリコン基板に塗布し、200~300°Cで10~60分、さらに

300~450°Cで10~60分の熱処理をすることにより、厚さ100nmのネットワーク構造のポリマー薄膜を形成した。例えば、250°Cで30分、さらに400°Cで30分の熱処理をすることにより、厚さ100nmのネットワーク構造のポリマー薄膜を形成した。CV法で測定したこのポリマーの比誘電率は2.8であった。

【0152】

このようにして形成した、2層の配線構造で、線間容量、線間リーク電流を測定したところ、どちらも良好な特性を示した。

【0153】

このように比誘電率が2.5と小さいポラジン・シロキサンポリマーをCuの拡散バリア膜、エッティングストッパー、およびハードマスクとして用いることにより、従来の配線構造と比較して実効的比誘電率が2.6となり、配線容量を低減することができ、これにより半導体装置の高速動作が可能となる。

【0154】

ポラジン・シロキサンポリマーを低誘電率層間絶縁膜の各種薄膜材料（ハードマスク（HM）、エッティングストッパー（ES）、拡散バリア（DB））として用いたモデル配線構造（図14）を仮定し、その配線容量を有限要素法によりシミュレーションから求め、ポラジン・シロキサンポリマーを薄膜材料として用了いた効果を検討した。

【0155】

モデル配線構造はITRS 200.1のロードマップの6.5nmテクノロジーノードの構造に基づき、配線アスペクト比は配線を1:7、層間接続孔（Via）を1:6、配線幅と配線間隔を1:1として計算した。仮定した条件を表9に示す。

【0156】

【表9】

表9 有限要素法による実効的比誘電率計算に用いた数値

配線のアスペクト比	配線部	1. 7
	層間接続孔部	1. 6
配線とスペースの幅		1 : 1
比誘電率	層間絶縁膜	2. 7
	ポラジンポリマー	2. 5、2. 8
	SiO ₂	4. 3
	SiC	4. 5
	Si ₃ N ₄	7. 0

【0157】

比誘電率2. 7の層間絶縁膜を用い、ハードマスク、エッティングストッパー、拡散バリア膜として、ポラジン・シロキサンポリマー（その比誘電率を2. 5及び2. 8として2つの場合について計算）、SiO₂（比誘電率4. 3）、SiC（比誘電率4. 5）、Si₃N₄（比誘電率7）をそれぞれ用い、実効的比誘電率を計算した。特殊な場合として、層間膜がポラジン・シロキサンポリマーである場合も計算した。なお、ハードマスク、エッティングストッパー、拡散バリア膜の厚さは、層間絶縁膜の25%、10%とそれぞれ仮定して実効的比誘電率を求め、表10にそれぞれの値を示した。また、用いたモデル構造を図14に示した。

【0158】

【表10】

表10 拡散バリア、エッチングストッパー、ハードマスクにいろいろな材料の薄膜を用いた場合の実効的誘電率 (K_{eff}) の比較 (シミュレーション)

	薄膜材料					
	BSP (2.5)	BSP (2.8)	SiC	SiC	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄
拡散バリア	BSP (2.5)	BSP (2.8)	SiO ₂	SiC	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄
エッチングストッパー	BSP (2.5)	BSP (2.5)	SiO ₂	SiC	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄
ハードマスク	BSP (2.5)	BSP (2.5)	SiO ₂	SiC	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄
層間絶縁膜	(比誘電率 = 2.7)					
実効的比誘電率 (膜厚 25%)	2.6	2.7	3.4	3.5	3.7	4.4
実効的比誘電率 (膜厚 10%)	2.7	2.7	3.0	3.1	3.2	3.5

【0159】

表10より、拡散バリアとしてSiC、エッチングストッパーおよびハードマスクとしてSiO₂を用いた場合の配線構造の実効的比誘電率は3.0となり、上記薄膜材料としてすべてにSiCを用いた場合の実効的比誘電率は3.1、拡散バリアとしSi₃N₄、エッチングストッパーおよびハードマスクとしてSiO₂を用いた場合の実効的比誘電率は3.2、さらに薄膜材料としてすべてにSi₃N₄を用いた場合の実効的比誘電率は3.5となり、いずれの組合せにおいてもその実効的比誘電率は3.0以上となる。ところがポラジン-シロキサンポリマーを拡散バリア、エッチングストッパー、ハードマスクとして使用したと仮定すると実効的比誘電率は2.7となり、65nmテクノロジーノードで必要とされる2.7以下を達成できる。これは、実測値に近い値であり、ポラジンポリマーの実効的比誘電率の低下の有効性を示すものである。

【実施例4】

【0160】

次に第4の特徴を含む実施例を図15に示す。この図は、本発明の第4の実施例を示す半導体装置の断面図である。この実施形態では、ハードマスク、エッチングストッパー、拡散バリア膜にそれぞれボラジンポリマーを用い、いわゆるシングルダマシンと呼ばれる製造工程で、2層の配線構造を製作した。

【0161】

シリコン(Si)基板201を素子分離し、所望の回路構成にしたがってトランジスタ等の能動素子を形成し、BPSG/CVD-SiO₂(202)を堆積して、電気的接続のための接続孔203を開け、例えばタンゲステン(W)でロ一カル配線形成及び接続孔埋め込みを行い、化学的機械的研磨法(CMP)による表面の平坦化を行った。Wで埋め込んだ接続孔は、図中203で表示されている(図15(a))。この図は、前記第1の実施例で示した図13(i)に相当し、第1の配線層の作り方は、前記実施例で説明した。図15(a)では、簡単のためトランジスタ等の詳細は図示していない。

【0162】

前記実施例で示したように、図15(a)中の各符号は、プラズマCVD-SiO₂(204)、ボラジン・シロキサンポリマー(205)、SiLK膜(206)、ハードマスクとしてのボラジン・シロキサンポリマー膜(207)、フォト・レジスト(208)、接続孔のパターン形状転写したフォト・レジスト(209)、電気的接続をとるための接続孔パーション(210)、フォト・レジスト(211)をそれぞれ示す。

【0163】

かかる後に、ボラジン・シロキサンポリマー212を100~200nm堆積した。ボラジン・シロキサンポリマー212は、前記【条件1】または【条件2】で堆積した。

【0164】

その上に有機層間膜としてSiLK(R)膜213を400~600nm堆積し、ハードマスクとしてボラジン・シロキサンポリマー膜214を前記【条件

1] または【条件2】で100~200nm堆積した。次に、有機層間絶縁膜として、例えばSiLK(R)と呼ばれる商品を、前記実施例1の層間絶縁膜106の堆積条件と同じにした。レジスト215を200~300nm堆積し、通常の光露光現像により150~200nm幅の電気的接続をとるための接続孔パターン216を転写したレジストパターンを形成した(図15(b))。

【0165】

次に、レジストパターンをマスクとして、 $C_4F_8/O_2/Ar$ をエッティングガスとして用いて、ドライエッティングによりハードマスク214の加工を行い、ハードマスクに150~200nm径の接続孔パターン216を形成した。ハードマスク214のエッティング条件は、前記実施例1のハードマスク107のエッティング条件と同じである。さらに、 N_2/H_2 のエッティングガスを用いて、有機層間絶縁膜213をドライエッティングで加工して、配線孔を形成した。有機層間膜213のエッティング条件は、例えば、前記実施例1の層間絶縁膜106のエッティング条件と同じである。再度、 $C_4F_8/O_2/Ar$ をエッティングガスとして用いて、ドライエッティングにより拡散バリア212の加工を行い、拡散バリア212に接続孔パターンを形成した。さらに連続して SiO_2 (211)を加工した。これにより、電気的接続をとるための接続孔217を形成し、下層接続孔203を埋め込んだWの表面を露出させた。この時、レジスト215はハードマスク214、層間絶縁膜213、拡散バリア212および SiO_2 (211)をエッティングする工程で、徐々にエッティングされ、最終的にはほとんど消失していた(図15(c))。

【0166】

しかる後に、残っているレジスト215等を除去し、ドライエッティング後の表面清浄化処理を施した後に、Cuの拡散障壁層としてTaN/Ta層218をスパッタリング法で堆積し、さらに次の工程のCuの電解めつきのためのCuシード層219を堆積した。

【0167】

かかる基板表面に電解めっき法により、Cu薄膜220を堆積させた。この時、層間接続孔（VIA）となる孔の部分は隙間なく銅220で埋め込むことができた（図15（d））。Cu（220）を堆積した後に、めっきCuのグレン成長を促すと同時に、下層接続孔充填材であるWとTaN/TaおよびCuの接触抵抗を下げるために、窒素（N₂）またはアルゴン（Ar）雰囲気、350～450°Cの温度条件で、例えば10～30分の熱処理を行った。

【0168】

しかる後に、CMP法により、余剰なCuおよび基板表面平坦部のTaN/Taを除去すると共に、基板表面の平坦化を図った。キャップ材SiO₂（221）を堆積し、表面を被覆した（図15（e））。SiO₂の堆積条件は、前記実施例1のキャップ膜116の堆積条件と同じである。なお、キャップ材で被覆する目的は、堆積したCu（220）の表面酸化の防止とハードマスク214および有機層間膜213の大気中水分の吸収を抑制するためであり、これらの目的のためには、キャップ材としては、SiO₂のみならず、Si₃N₄、SiC、SiONでも効果があった。また、次の工程が速やかに行われる場合には、キャップ層は必ずしもなくてもよかった。これで、Cuで埋め込まれた層間接続孔が形成できた。

【0169】

次に、上層配線である第2層Cu配線の製造工程に入る。
まず、ボラジン・シロキサンポリマー222を100～200nm堆積した。ボラジン・シロキサンポリマー222は、前記【条件1】または【条件2】で堆積した。

【0170】

その上に有機層間膜としてSiLK膜223を400～600nm堆積した。
SiLK（R）の堆積条件は、前記有機層間絶縁膜213の堆積条件と同じである。さらに、ハードマスクとしてボラジン・シロキサンポリマー膜224を前記【条件1】または【条件2】で100～200nm堆積した。さらに、レジスト

225を200~300nm堆積し、通常の光露光現像により第2の配線層を形成するための接続孔パターン形状226のレジストパターンを形成した（図15（f））。

【0171】

パターニングされたレジスト225をマスクとして、 $C_4F_8/O_2/Ar$ をエッティングガスとして用いて、ドライエッティングによりハードマスク224の加工を行い、ハードマスク224に層間接続孔220と電気的接続をとるための接続孔パターン226を転写した。ハードマスク224のエッティング条件は、前記実施例1のハードマスク121のエッティング条件と同じにした。さらに、 N_2/H_2 のエッティングガスを用いて、有機層間絶縁膜223をドライエッティングで加工し、電気的接続をとるための接続孔パターン226を形成した（図15（g））。有機層間膜223のエッティング条件は、例えば、前出の層間絶縁膜213のエッティング条件と同じにした。この時、レジスト225は、層間膜223のエッティング時にほとんど消失していた。

【0172】

次に、レジスト227を200~300nm堆積し、通常の光露光現像により第2層目配線のためのパターン形状228のレジストパターンを形成した（図15（h））。

【0173】

$C_4F_8/O_2/Ar$ をエッティングガスとして用い、ドライエッティングにより、ハードマスク224および拡散バリア222、 SiO_2 （221）の露出した部分を加工した。エッティング条件は、例えば、前記ハードマスク224のエッティング条件と同じである。さらに、 N_2/H_2 ガスを用いて、ドライエッティングで層間絶縁膜223を加工した（図15（h））。層間膜223のエッティング条件は、前記有機層間膜213のエッティング条件と同じである。この時、レジスト227は、層間絶縁膜223をエッティングする工程までの間に徐々にエッティングされ、最終的にはほとんど消失していた。

【0174】

次に、ドライエッチング後の表面清浄化処理を施した後に、Cuの拡散障壁層としてTaN/Ta膜229をスパッタリング法で堆積し、さらに次の工程のCuの電解めっきのためのシード層Cu(230)を堆積した。

【0175】

Cuの電解めっき法により、かかる基板表面にCu膜231を堆積させた。この時、第2層目配線となる溝の部分228は、隙間なくCu膜231で埋め込むことができた(図15(j))。Cu膜231を堆積した後に、めっきCu膜231のグレン成長を促すと同時に、下層接続孔220の充填材であるCuとバリアメタルTaN/Ta層229およびシードCu膜230相互の接触抵抗を下げるために、窒素(N₂)またはアルゴン(Ar)雰囲気、300~450°Cの温度条件で、例えば10~30分の熱処理を行った。

【0176】

しかる後に、CMP法により、余剰なCuおよび基板表面の平坦部のTaN/Ta膜を除去すると共に、基板表面の平坦化を図った。しかる後に、キャップ材SiO₂膜232を堆積し、表面を被覆した(図15(k))。キャップ材SiO₂膜232の堆積条件は、例えば前記実施例1のキャップ材116の堆積条件と同じにした。なお、キャップ材232で被覆する目的は、Cuの表面酸化の防止とハードマスク224および有機層間膜223の大気中水分の吸収を抑制するためであり、キャップ材としては、SiO₂のみならず、Si₃N₄、SiC、SiONでも効果があった。また、次の工程が速やかになされる場合には、キャップ層は必ずしもなくてもよかった。これで第2層目のCu配線が形成され、電気的接続に良好な第1配線層、層間接続孔、第2配線層がそれぞれ形成できた。本実施例では、第1配線層を形成した第1の層間絶縁膜の上下の界面、層間接続孔を形成した第2の層間絶縁膜の上下の界面、および第2の配線層を形成した第3の層間絶縁膜の上下の界面にポラジン・シロキサンポリマーが存在する構造になっている。図15に示す工程を繰り返すことにより、必要な配線層数の多層配線を

実現することができる。

【実施例 5】

【0177】

図16は、本発明の第5の実施例を示す半導体装置の断面図である。本実施例により、無機SiO₂系の低誘電率層間絶縁膜の場合でも、ポラジンポリマーが、ハードマスク、エッティングストッパー、Cuの拡散バリア層として機能し、しかもその比誘電率が2.2～2.8という従来の材料に比較して低い値を示すことを見いたした。

【0178】

シリコン(Si)基板301を素子分離し、所望の回路構成にしたがってトランジスタ等の能動素子を形成し、BPSG/CVD-SiO₂(302)を堆積して、電気的接続のための接続孔303を開け、例えばタンクスチタン(W)でローカル配線の形成及び接続孔埋め込みを行い、化学的機械的研磨法(CMP)による表面の平坦化を行った。Wで埋め込んだ接続孔は、図中303で表示されている(図16(a))。

【0179】

図16(a)では、簡単のためトランジスタ等の詳細は図示していない。更に、今後は図16(a)のB部の拡大図を用いて説明する。本発明は、かかるコンタクト孔との電気的接続を図る配線工程に限定されるものではなく、W等の配線材料を用いて、ゲート電極を中心として結線するローカル配線(いわゆるMO配線)形成後のいわゆる多層配線工程すべてに適用できる。

【0180】

次に、かかる基板にプラズマCVDでSiO₂(304)を50～100nm堆積し、ポラジン・シロキサンポリマー305を100～200nm堆積した。SiO₂(304)の堆積条件は、例えば、実施例1のSiO₂膜104の堆積条件と同じである。SiO₂(304)の堆積条件は、通常、量産工場で用いられている一般的条件であり、本発明が、SiO₂(304)の堆積条件に左右さ

れるものではない。

【0181】

ボラジン・シロキサンポリマー305は、前記実施例1で詳述した【条件1】または【条件2】で堆積した。後述するように、この条件で形成したボラジン・シロキサンポリマー薄膜を用いて別途MOSダイオード構造を作成し、容量-電圧(CV)特性から求めた比誘電率は2.2~2.8であった。

【0182】

その上に第1の層間絶縁膜としていわゆる低誘電率絶縁膜MSQ膜306を400~600nm堆積した。MSQ膜306の堆積条件は、スピンドルコータを用い、回転速度1000rpm、30秒でウェハに塗布し、150~250°Cで溶剤を乾燥させ、400~450°Cで30分熟処理することにより、薄膜を得た。ハードマスクあるいはCuの拡散障壁層としてボラジン・シロキサンポリマー膜307を前記【条件1】または【条件2】で100~200nm堆積した。さらに、レジスト308を200~300nm堆積し、通常の光露光現像により接続孔303のパターン形状309のレジストパターンを形成した(図16(b))。

【0183】

パターニングされたレジスト308をマスクとして、例えば、 $C_4F_8/O_2/Ar$ をエッティングガスとして用いて、ドライエッティングによりハードマスク307の加工を行い、ハードマスク307に接続孔303と電気的接続をとるための接続孔パターン309を転写した。ハードマスクのエッティング条件は、前記実施例1に記載のハードマスク107のエッティング条件と同じにした。本発明がこれらエッティング条件に限定されるものではない。さらに、層間絶縁膜306をドライエッティングで加工し、電気的接続をとるための接続孔パターン310を形成した(図16(c))。

【0184】

次に、レジスト311を200~300nm堆積し、通常の光露光現像により第1層目配線のための配線パターン形状312のレジストパターンを形成した

(図16(d))。

【0185】

次に、例えば、 $C_4F_8/O_2/Ar$ をエッティングガスとして用い、ドライエッティングにより、ハードマスク307、拡散バリア305、 SiO_2 (304)の露出した部分を同時に加工した。エッティング条件は、例えば、前記ハードマスク307のエッティング条件と同じである(図16(e))。さらに、同じエッティングガスを用いて、ドライエッティングで層間絶縁膜306を加工した(図16(f))。

【0186】

次に、レジスト311をアッシングで除去し、ドライエッティング後の表面清浄化処理を施した。更に、Cuの拡散障壁層としてTaN/Ta膜313をスパッタリング法で堆積し、次の工程のCuの電解めっきのためのシード層Cu(314)を堆積した(図16(g))。

【0187】

次に、Cuの電解めっき法により、かかる基板表面にCu膜315を堆積させた。この時、第1層目配線となる溝の部分312は、隙間なくCu膜315で埋め込むことができた(図16(h))。Cu膜315を堆積した後に、めっきCu膜315のグレン成長を促すと同時に、下層接続孔303の充填材であるWとバリアメタルTaN/Ta層313およびCu膜315の相互の接触抵抗を下げるために、窒素(N_2)またはアルゴン(Ar)雰囲気、300~450°Cの温度条件で、例えば10~30分の熱処理を行った。

【0188】

しかる後に、CMP法により、余剰なCuおよび基板表面の平坦部のTaN/Ta膜を除去すると共に、基板表面の平坦化を図った。しかる後に、キャップ材 SiO_2 膜316を堆積し、表面を被覆した(図16(i))。キャップ材 SiO_2 膜316の堆積条件は、前記実施例1に記載のキャップ材116の堆積条件と同じにした。なお、キャップ材316で被覆する目的は、Cuの表面酸化の防

止とハードマスク307および有機層間膜306の大気中水分の吸収を抑制するためであり、キャップ材としては、 SiO_2 のみならず、 Si_3N_4 、 SiC 、 SiON でも効果があった。また、次の工程が速やかになされる場合には、キャップ層は必ずしもなくてもよかつた。これで第1層目のCu配線が形成された。

【0189】

次に、かかる基板にポラジン・シロキサンポリマー317を前記【条件1】または【条件2】で100~200nm堆積した。層間接続孔を形成するための層間絶縁膜としてMSQ膜318を400~600nm堆積し、エッティングストップバーとしてポラジン・シロキサンポリマー膜319を前記【条件1】または【条件2】で100~200nm堆積した。さらに、第2の配線層を形成するための層間絶縁膜としてMSQ膜320を400~600nm堆積した。層間膜318および320の堆積条件は、例えば、前記第1層目の層間膜306の堆積条件と同じである。さらに、その上にハードマスクおよびCuの拡散バリア膜としてポラジン・シロキサンポリマー膜321を前記【条件1】または【条件2】で、100~200nm堆積し、レジスト322を200~300nm堆積した。通常の光露光現像により150~200nm径の層間接続孔(VIA)形状323のレジストパターンを形成した(図16(j))。

【0190】

次に、パターニングされたレジスト322をマスクとして、例えば、 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ をエッティングガスとして用いて、ドライエッティングによりハードマスク321の加工を行い、ハードマスク321に150~200nm径の層間接続孔(VIA)パターン323を転写した。ハードマスク321のエッティング条件は、例えば、前記実施例1に記載のハードマスク107のエッティング条件と同じにした。さらに、層間絶縁膜320をドライエッティングで加工して、層間接続孔(VIA)を形成した。

【0191】

次に、例えば、 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ をエッティングガスとして用い、ドライエッチ

ングにより、エッティングストッパー319を加工した。エッティング条件は、例えば、前記ハードマスク321のエッティング条件と同じである。さらにドライエッティングで層間絶縁膜318を加工した(図16(k))。層間膜318のエッティング条件は、前記有機層間膜320のエッティング条件と同じである。この時、レジスト322は層間絶縁膜320、エッティングストッパー319および層間絶縁膜318をエッティングする工程で、徐々にエッティングされ、最終的にはほとんど消失していた。

【0192】

次に、レジストのアッシングを行い、洗浄工程を施した。レジスト324を塗布し、通常の露光法により、第2の配線パターン325をレジスト324に転写した(図16(l))。パターニングされたレジスト324をマスクとして、例えば、 $C_4F_8/O_2/Ar$ をエッティングガスとして、ドライエッティングによりハードマスク321とCuの拡散障壁層317およびSiO₂層316の開口部分をそれぞれ異方性エッティングした。エッティング条件は、例えば、前記ハードマスク321のエッティング条件と同じである。さらに、層間絶縁膜320をドライエッティングで異方性加工した(図16(m))。エッティング条件は、前記層間膜320の層間接続孔開口のためのエッティング条件と同じである。

【0193】

次に、レジスト324をアッシング除去し、さらにドライエッティング後の表面清浄化処理を施した後に、Cuの拡散障壁層としてTaN/Ta膜326をスパッタリング法で堆積し、さらに次の工程のCuの電解めっきのためのシードCu層327を堆積した(図16(n))。TaN/Ta膜326およびシードCu膜327の堆積条件は、例えば、前記TaN/Ta膜313およびシードCu膜314の堆積条件と同じである。

【0194】

Cuの電解めっき法により、かかる基板表面にCu膜328を堆積させた。この時、層間接続孔(VIA)323の部分も配線となる溝の部分325も隙間な

くCu膜328で埋め込むことができた(図16(o))。Cu膜128の電解めっき条件は、例えば、前記Cu膜315の堆積条件と同じである。

[0195]

Cu膜328を堆積した後に、めっきCu膜328のグレン成長を促すと同時に、第1配線層であるCuとTaN/Ta層326および第2配線層および層間接続孔の埋め込み材となるCuの接触抵抗を下げるために、窒素(N₂)またはアルゴン(Ar)雰囲気、350~450°Cの温度条件で、例えば10~30分の熱処理を行った。

[0196]

しかる後に、CMP法により、余剰なCuおよび基板表面平坦部のTaN/Ta層を除去すると共に、基板表面の平坦化を図った。CMPの条件は、例えば、前記Cu膜315のCMP条件と同じである。しかる後に、キャップ材SiO₂膜329を堆積し、表面を被覆した(図16(p))。SiO₂の堆積条件は、例えば、前記キャップ膜316の堆積条件と同じである。なお、キャップ材で被覆する目的は、Cuの表面酸化の防止とハードマスク321および低誘電率層間絶縁膜320の大気中水分の吸収の抑制であるため、キャップ材としては、SiO₂のみならず、Si₃N₄、SiC、SiONでも効果があった。また、次の工程が速やかになされる場合には、キャップ層は必ずしもなくてもよかつた。

[0197]

このようにして形成した、2層の配線構造で、線間容量、線間リーク電流を測定したところ、良好な特性を示した。

[0198]

このように低誘電率層間絶縁膜として、SiO₂を基本としたMSQ絶縁膜でも、ハードマスク、エッティングストッパー、Cuの拡散バリア膜としてポラジン・シロキサンポリマーは機能し、またその比誘電率が2.2~2.8と小さいために、従来のSiO₂、SiC、Si₃N₄等と比較して、2層配線構造の実効的比誘電率を大きく上昇させないという優れた特徴を示した。これにより半導体装

置の高速動作が可能となる。また、本実施例で示した工程を繰り返すことで、必要な配線層数の多層配線を実現できることはいうまでもない。

【実施例6】

【0199】

図17は、本発明の第6の実施例を示す半導体装置の断面図である。本実施例により、ポラジンポリマーが、低誘電率層間絶縁膜として機能することを見いたした。

【0200】

シリコン(Si)基板401を素子分離し、所望の回路構成にしたがってトランジスタ等の能動素子を形成し、BPSG/CVD-SiO₂(402)を堆積して、電気的接続のための接続孔403を開け、例えばタンゲステン(W)でローカル配線の形成及び接続孔埋め込みを行い、化学的機械的研磨法(CMP)による表面の平坦化を行った。Wで埋め込んだ接続孔は、図中403で表示されている(図17(a))。

【0201】

図17(a)では、簡単のためトランジスタ等の詳細は図示していない。更に、今後は図17(a)のC部の拡大図を用いて説明する。本発明は、かかる contact孔との電気的接続を図る配線工程に限定されるものではなく、W等の配線材料を用いて、ゲート電極を中心として結線するローカル配線(いわゆるMO配線)形成後のいわゆる多層配線工程すべてに適用できる。

【0202】

次に、かかる基板にプラズマCVDでSiC(404)を50~100nm堆積し、ポラジン・シロキサンポリマー405を250~350nm堆積した。SiC(404)の堆積条件は、通常工場で用いられている一般的条件であり、本発明が、SiC(404)の堆積条件に左右されるものではない。

【0203】

ポラジン・シロキサンポリマー405は、前記実施例1で詳述した【条件1】

または【条件2】で堆積した。後述するように、この条件で形成したポラジン・シロキサンポリマー薄膜を用いて別途MOSダイオード構造を作成し、容量-電圧(CV)特性から求めた比誘電率は1.8~2.8であった。その上にハードマスクとしてSiC膜406を50~100nm堆積した。さらに、レジスト407を200~300nm堆積し、通常の光露光現像により接続孔403のパターン形状408のレジストパターンを形成した(図17(b))。

【0204】

パターニングされたレジスト407をマスクとして、例えば、 $C_4F_8/O_2/Ar$ をエッティングガスとして用いて、ドライエッティングによりハードマスク407の加工を行い、ハードマスク407に接続孔403と電気的接続をとるための接続孔パターン408を転写した。本発明がこれらエッティング条件に限定されるものではない。さらに、層間絶縁膜405をドライエッティングで加工し、電気的接続をとるための接続孔パターン409を形成した(図17(c))。レジストアッシュинг後、清浄化処理を施した。

【0205】

次に、レジスト510を200~300nm堆積し、通常の光露光現像により第1層目配線のための配線パターン形状411のレジストパターンを形成した(図17(d))。

【0206】

次に、例えば、 $C_4F_8/O_2/Ar$ をエッティングガスとして用い、ドライエッティングにより、ハードマスク406を加工した(図17(e))。次に、ポラジンポリマー層間膜405およびSiC膜404の露出した部分を同時に加工した(図17(f))。

【0207】

次に、レジスト410をアッシュングで除去し、ドライエッティング後の表面清浄化処理を施した(図17(f))。更に、Cuの拡散障壁層としてTaN/Ta膜412をスパッタリング法で堆積し、次の工程のCuの電解めっきのためのシ

ードCu膜413を堆積した。

【0208】

次に、Cuの電解めっき法により、かかる基板表面にCu膜414を堆積させた。この時、第1層目配線となる溝の部分411は、隙間なくCu膜414で埋め込むことができた（図17（g））。

【0209】

Cu膜414を堆積した後に、めっきCu膜414のグレン成長を促すと同時に、下層接続孔403の充填材であるWとバリアメタルTaN/Ta層412およびCu膜414の相互の接触抵抗を下げるために、窒素（N₂）またはアルゴン（Ar）雰囲気、300～450°Cの温度条件で、例えば10～30分の熱処理を行った。

【0210】

しかる後に、CMP法により、余剰なCuおよび基板表面の平坦部のTaN/Ta膜を除去すると共に、基板表面の平坦化を図った。しかる後に、キャップ材SiC膜415を堆積し、表面を被覆した（図15（h））。なお、キャップ材415で被覆する目的は、Cuの表面酸化の防止とハードマスク406および有機層間膜405の大気中水分の吸収を抑制するためであり、キャップ材としては、SiCのみならず、Si₃N₄、SiO₂、SiONでも効果があった。これで第1層目のCu配線が形成された。

【0211】

次に、かかる基板に層間接続孔を形成する第2の層間絶縁膜として、ポラジン・シロキサンポリマー416を前記【条件1】または【条件2】で250～350nm堆積した。

また、エッティングストッパーとしてSiC膜417を50～150nm堆積した。さらに、第2の配線層を形成するための層間絶縁膜としてポラジンポリマー膜418を250～350nm堆積した。層間膜416および418の堆積条件は、例えば、前記【条件1】

または【条件2】である。さらに、その上にハードマスクとしてSiC膜419を50~150nm堆積した。次に、レジスト520を200~300nm堆積した。通常の光露光現像により100~120nm径の層間接続孔(VIA)形状521のレジストパターンを形成した(図17(i))。

【0212】

次に、パターニングされたレジスト520をマスクとして、例えば、 $C_4F_8/O_2/Ar$ をエッティングガスとして用いて、ドライエッティングによりハードマスク520の加工を行い、次いで、層間絶縁膜418を加工した(図17(j))。次に、レジストのアッシングを行い、洗浄工程を施した。レジスト522を塗布し、通常の露光法により、第2の配線パターン523をレジスト522に転写した(図17(k))。

【0213】

パターニングされたレジスト523をマスクとして、例えば、 $C_4F_8/O_2/Ar$ をエッティングガスとして、ドライエッティングによりハードマスク419とエッティングストッパー417、層間絶縁膜418および416の開口部分をそれぞれ異方性エッティングした(図17(l))。

【0214】

次に、レジスト522をアッシング除去し、さらにドライエッティング後の表面清浄化処理を施した後に、Cuの拡散障壁層としてTaN/Ta膜524をスピタリング法で堆積し、さらに次の工程のCuの電解めっきのためのシードCu層525を堆積した。

【0215】

Cuの電解めっき法により、かかる基板表面にCu膜526を堆積させた。この時、層間接続孔(VIA)521の部分も配線となる溝の部分523も隙間なくCu膜526で埋め込むことができた(図17(m))。Cu膜526の電解めっき条件は、例えば、前記Cu膜414の堆積条件と同じである。

【0216】

Cu膜526を堆積した後に、めっきCu膜526のグレン成長を促すと同時に、第1配線層であるCuとTaN/Ta層524および第2配線層および層間接続孔の埋め込み材となるCuの接触抵抗を下げるために、窒素(N₂)またはアルゴン(Ar)雰囲気、350~450°Cの温度条件で、例えば10~30分の熱処理を行った。

【0217】

しかる後に、CMP法により、余剰なCuおよび基板表面平坦部のTaN/Ta層を除去すると共に、基板表面の平坦化を図った。CMPの条件は、例えば、前記Cu膜414のCMP条件と同じである。しかる後に、キャップ材SiC膜527を堆積し、表面を被覆した(図17(n))。SiCの堆積条件は、例えば、前記キャップ膜415の堆積条件と同じである。なお、キャップ材で被覆する目的は、Cuの表面酸化の防止とハードマスク419および低誘電率層間絶縁膜418等の大気中水分の吸収の抑制であるため、キャップ材としては、SiCのみならず、Si₃N₄、SiO₂、SiON等でも効果があった。また、次の工程が速やかになされる場合には、キャップ層は必ずしもなくてもよかった。

【0218】

このようにして形成した、2層の配線構造で、線間容量、線間リーク電流を測定したところ、良好な特性を示した。

【0219】

このように低誘電率層間絶縁膜として、ポラジン・シロキサンポリマーは機能し、またその比誘電率が1.8~2.8と小さいために、従来のSiC、SiO₂、Si₃N₄等のハードマスク、エッティングストッパーと組み合わせても、2層配線構造の実効的比誘電率を大きく上昇させないという優れた特徴を示した。これにより半導体装置の高速動作が可能となる。また、本実施例で示した工程を繰り返すことでの必要な配線層数の多層配線を形成できる。

【実施例7】

【0220】

次に、本発明の第7の実施例を示す。シリコンウェハ601上にポリマー薄膜602とCu薄膜603の界面を有する四種類の測定用試料を作製した（図18(a)）。これらの試料を用いて低誘電率有機ポリマー層及びボラジン・シロキサンポリマー層中のCu濃度を二次イオン質量分析法（SIMS：Physical Electronics 社製四重極型SIMS）により測定した。試料を窒素雰囲気下で400°C、6時間熱処理することによる熱拡散の効果についても調べた。また、試料の断面を走査型電子顕微鏡（SEM：日立製作所製 S-4700）を用いてCu拡散による界面の状態を観察した。

【0221】

Siウェハ上にスパッタによりCu薄膜（約500nm）を形成し、その上にボラジン・シロキサンポリマーをスピンドルコータにより塗布し、200°C、1時間さらに300°C、30分間熱処理し、膜厚約120nmの薄膜を形成した。その上にSLKをスピンドルコータにより塗布し、250°C、30分間さらに400°C、30分間熱処理して、膜厚約660nmの薄膜を形成し、試料-1（図18(a)-(1)）を作製した。また、比較のためにSLK(R)のみをCu薄膜（約500nm）上に直接塗布して硬化した試料-2（図18(a)-(2)）を作製した。これらの試料ではポリマーをCu薄膜上に直接塗布してアニールを行うため、この過程でポリマー中へのCu汚染が生じる可能性が考えられる。Siウェハ上にSLK(R)を塗布して熱処理し、膜厚660nmの薄膜を形成し、さらにボラジン・シロキサンポリマーを塗布して硬化させて膜厚約180nmの薄膜を形成させ、その上に蒸着により膜厚約300nmのCu薄膜を形成させることにより試料-3（図18(a)-(3)）を作製した。比較のためSLK(R)のみをSiウェハ上に塗布して熱処理し、膜厚約660nmの薄膜を形成し、その上に蒸着により膜厚約300nmのCu薄膜を形成させることにより試料-4（図18(a)-(4)）を作製した。

【0222】

これらの試料について、熱処理を行ったもの及び未処理のものについて、Si

LK及びポラジン・シロキサンポリマー中のCu濃度をSIMSを用いて調べており、試料-1および試料-1については、最上面のポリマー層からSIMS分析を行い、試料-3および試料-4についてはSi基板裏面からSIMS分析を行った。

【0223】

4種類の試料について、熱処理前のCu拡散状態をSIMSを用いて測定し、得られた結果を図19に示した。これらの試料の有機ポリマー中に拡散したCu濃度を比較すると、Siウェハ上のCu薄膜上に直接有機ポリマーを塗布して硬化させた試料-1の有機ポリマー中のCu濃度が最も高く、最も低い結果を得られたSiウェハに有機ポリマーを塗布して硬化させ、さらにポラジン・シロキサンポリマーを塗布して硬化させ、その上にCu薄膜を蒸着させた試料-4と比較して二桁近く高いCu濃度が認められた。試料の作製方法により有機ポリマー中のCu濃度に大きな差があり、予想通りCu薄膜上に直接塗布し、硬化させた試料は硬化時に400°Cで処理しているため、この過程でポリマー中にCu拡散が生じていることも一つの原因であると考えられる。

【0224】

Cu薄膜と有機ポリマーの界面にポラジン・シロキサン薄膜を介在させた試料-2では、ポラジン・シロキサンポリマーにより一桁小さなCu濃度が認められ、Cu拡散を抑制している効果が認められる。しかし、この場合もCu薄膜上でポラジン・シロキサンポリマー及び有機ポリマーを高温で硬化させており、この過程でCuが双方のポリマー中を熱拡散しているものと考えられる。

【0225】

試料-3、試料-4では硬化後にCu薄膜を蒸着により堆積させているため熱拡散によるCu濃度の増加はほとんどないものと考えられるが、試料-3では有機ポリマー薄膜上に直接Cuを蒸着しているため、蒸着時にCuが拡散する可能性が考えられる。Cu濃度の最も小さな試料-4ではポラジン・シロキサンポリマー薄膜が介在するため、Cuの拡散が最も小さくSIMSによる有機ポリマー

中のCu濃度も検出限界に近い値である。

【0226】

以上の結果から、ボラジン・シロキサンポリマーには、Cuの絶縁膜中への拡散を防止する効果があることが認められた。

【0227】

それぞれの試料について窒素雰囲気下、400°C、6時間熱処理を行い、有機ポリマー中及びボラジン・シロキサンポリマー中のCuの拡散状態を調べた。ボラジン・シロキサンポリマーを介在させず、Cuと有機ポリマーの界面が接した試料-1、試料-3を熱処理し、これらの断面をSEMを用いて観察した。図20から分かるように双方の試料とも有機ポリマーに著しい変質層が認められた。これらの試料についてSIMSを用いて有機ポリマー中のCu濃度を測定した結果を図21に示した。試料-1では有機ポリマー中のCu濃度はCu界面からポリマー中奥深くまで濃厚であり、Cuが著しく熱拡散していることが分かる。試料-3では試料-1のような顕著なCu濃度の変化は認められないが、熱処理前のものと比較すると、低濃度ではあるが有機ポリマー層の3分の2程度までCuが拡散していることが分かる。試料-1に見られる著しい変質層の出現はCu薄膜上で有機ポリマーを塗布し硬化させたことも起因していると思われる。

【0228】

次に、ボラジン・シロキサン薄膜を介在させた試料-2についても同様の条件で熱処理し、断面SEMで観察した結果、図22に示すように熱処理による有機ポリマーの変質層は全く認められず、さらにCuとボラジン・シロキサンポリマーの界面においても変質層が認められない。従って、ボラジン・シロキサンポリマーが有機ポリマーへのCu拡散を抑制することが判明した。

【0229】

図23にSIMSによりポリマー層の深さ方向でのCu濃度変化を示す。熱処理によりボラジン・シロキサンポリマーと有機ポリマー界面近傍のCu濃度は熱処理前のものと比較して高くなるが、全体的には熱処理前のCu拡散状態となり、

図21の結果と比較してポラジン・シロキサンポリマーがCu拡散を抑制している効果が認められた。

【O230】

有機ポリマーとポラジン・シロキサンポリマーのCu拡散現象を比較するために試料-3、試料-4のSIMS測定結果をCuと有機ポリマーの界面とCuとポラジン・シロキサンポリマーの界面の位置を重ねて図24に示した。ポラジン・シロキサンポリマー中ではCuの拡散は典型的な熱拡散の傾向を示しており、Cu界面から深さ方向に徐々に拡散している。一方、有機ポリマー中でのCu拡散には閾値のようなものがあり、それを超えると早い速度でCuがポリマー層全体に拡散するようである。

【O231】

有機ポリマーとポラジン・シロキサンポリマー中のCu拡散速度を比較すると有機ポリマー中の拡散速度は数十倍以上早いようである。Cu界面近傍のポリマー中のCu濃度を比較すると有機ポリマーの方がポラジン・シロキサンポリマーよりむしろ小さな値となっているが、有機ポリマー層全体を見ればCu濃度はポラジン・シロキサンの介在により小さな値となっている。

【産業上の利用可能性】

【O232】

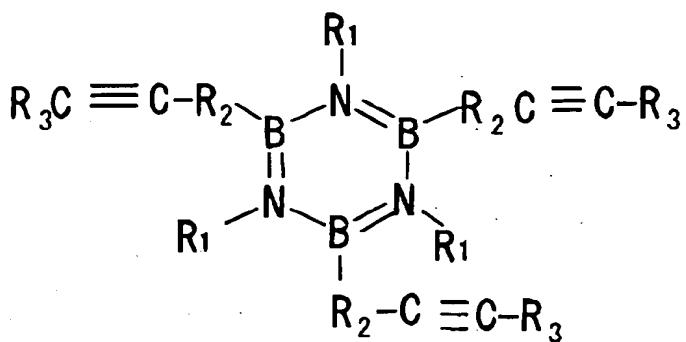
絶縁層間に用いられているハードマスク、エッチストッパー、拡散バリアとして低誘電率でCu拡散防止機能を有するポラジンを含むポリマー材料を用いることによって、配線容量を低減し、よって半導体装置の高速化が可能になる。さらに、ポラジン環とシリコン(Si)を含有するポリマー、例えばポラジン・シロキサンポリマーはスピンドルコートにより簡便に塗布することができる等、半導体装置の製造プロセスを簡便にする。また、層間絶縁材料として有機系高分子材料を用いることにより地球温暖化係数の高いPFCガスを全く使用せずに地球環境に優しいプロセスで半導体装置の製造が可能になる。

請求の範囲

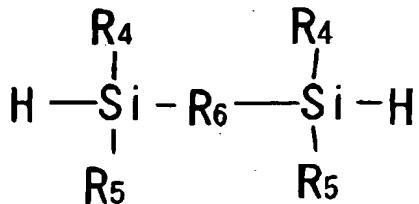
【請求項 1】

電気配線間の絶縁層に用いる絶縁材料であつて、
R₁はアルキル基を示し、
R₂は $\text{--CH}_2\text{--}^m$ (m は0以上の整数) を示し、
R₃はアセチレン基に結合したアルキル基を示し、
R₄およびR₅はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、
R₆は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基等のシロキサンで表されるものを示し、
R₇はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示すものとするとき、
ボラジン環の窒素原子にアルキル基を有し、ホウ素原子にアルキル基で置換された三重結合を含む有機基を有し、化1で示すボラジン化合物であつて、ホウ素原子には、直接アセチレン基が結合しているか、あるいは、R₂とアセチレン基が連なったものが結合した化合物と、
少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有し、化2で示すケイ素化合物、あるいは、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有し、化3で示す環状ケイ素化合物と、
の、ハイドロシリレーション重合によって得られたボラジン・シリコンポリマーからなる。

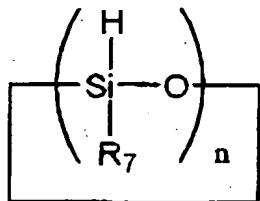
【化1】



【化2】



【化3】



【請求項2】

電気配線間の絶縁層に用いる絶縁材料であって、

R₁はアルキル基を示し、

R₂は-CH₂-^m (mは0以上の整数) を示し、

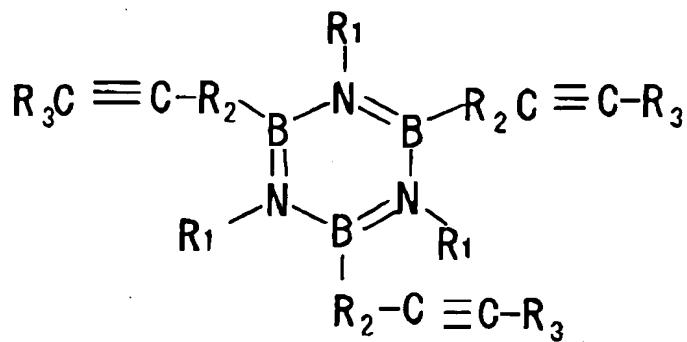
R₃はアセチレン基に結合したアルキル基を示し、

R₄およびR₅はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、

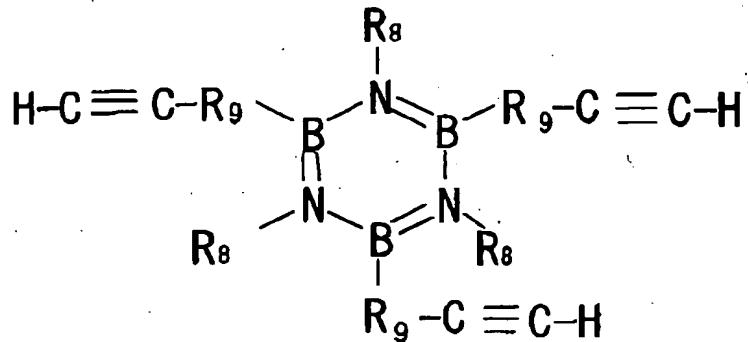
R₆は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシ

ポリ(ジメチルシロキシ)基等のシロキサンで表されるものを示し、
R₁はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、
R₂はアルキル基を示し、
R₃はメチレン基を示し、
nは3以上の整数を示すものとするとき、
ポラジン環の窒素原子にアルキル基を有し、
ホウ素原子にアルキル基で置換された三重結合を含む有機基を有し、化4に示す
ポラジン化合物であり、ホウ素原子には、直接アセチレン基が結合しているか、
あるいは、R₂とアセチレン基が連なったものとが結合した化合物と
ポラジン環の窒素原子にアルキル基を有し、
ホウ素原子にアルキル基で置換されていない三重結合を含む有機基を有し、化5
に示すポラジン化合物であり、ホウ素原子には、直接アセチレン基が結合してい
るか、あるいは、
R₂とアセチレン基が連なったものとが結合した化合物とを混合したものと、
少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有し、化6で示すケイ素化合物、あるいは
、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有し、化7で示す環状ケイ素化合物
と、
の、ハイドロシリレーション重合によって得られたポラジン・シリコンポリマー
からなる。

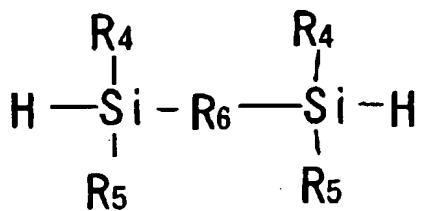
【化4】



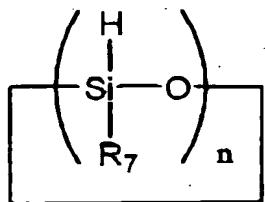
【化5】



【化6】



【化7】



【請求項3】

所望の能動素子あるいは受動素子を形成した半導体領域表面上に形成された第1の配線層と、第1の配線層の上層に形成される第2の配線層とを備え、前記の半導体領域と第1の配線層とを絶縁する第1の絶縁構造と、第1の配線層で形成された配線間を絶縁する第2の絶縁構造と、第1の配線層と、第2の配線層とを電気的に絶縁する構造に含まれ、かつ、第1

の配線層と、第2の配線層とを電気的に接続するための接続孔が形成された第3の絶縁構造と、第2の配線層で形成された配線間を絶縁する第4の絶縁構造と、を、備える配線構造において、

(1) 膜厚方向に関しては、第1の絶縁構造と第4の絶縁構造とに挟まれた領域で、平面的には、第1と第2の配線層を電気的に接続するための接続孔を除く領域、(2) 膜厚方向に関しては、第1の絶縁構造と第4の絶縁構造とに挟まれた領域で、平面的には、第1の配線層による配線を除く領域、(3) 膜厚方向に関しては、第1の絶縁構造より上の領域に設けられ、平面的には、第2と第3の配線層を電気的に接続するための接続孔を除く領域、あるいは、(4) 膜厚方向に関しては、第1の絶縁構造より上の領域に設けられ、平面的には、第3の配線層による配線を除く領域、に設けられ、請求項1または2に記載の絶縁材料で形成される、第5の絶縁層を備えることを特徴とする半導体装置。

【請求項4】

所望の能動素子、受動素子を形成した半導体領域表面上に形成された第1の配線層と、第1の配線層の上層に形成される第2の配線層とを備え、

前記の半導体領域と第1の配線層とを絶縁する第1の絶縁構造と、
第1の配線層で形成された配線間を絶縁する第2の絶縁構造と、
第1の配線層と、第2の配線層とを電気的に絶縁する構造に含まれ、かつ、第1の配線層と、第2の配線層とを電気的に接続するための接続孔が形成された第3の絶縁構造と、第2の配線層で形成された配線間を絶縁する第4の絶縁構造と、を、備える配線構造において、

上記の第2、3あるいは第4の絶縁構造のいずれかには、請求項1または2に記載の絶縁材料が含まれることを特徴とする半導体装置。

要 約 書

低誘電率絶縁膜として、また、低誘電率層間絶縁膜やCu配線をLSIの多層配線に使用する際に必要なハードマスク、Cuの拡散障壁層、エッチング・ストッパーの材料として、少なくともホウ素と窒素元素から成る六員環構造のポラジン環を有する材料を用いることにより、多層配線間の寄生容量を抑制して、LSIの高速化を図ることができる。